colorchecker CLASSIC
x·rite
mm

Gravé par Erhard Fres

H. & Cie

TABLEAU DES 86 DÉPARTEMENTS

ET DES 362 ARRONDISSEMENTS (SANS L'ALGÉRIE)

(Les chefs-lieux de département dans la seconde colonne sont en PETITES CAPITALES. Les sous-préfectures, en romain ordinaire, et les lieux remarquables, autres que les chefs lieux d'arrondissement, en *italique*)

DÉPARTEMENTS	ARRONDISSEMENTS
Ain	BOURG, Belley, Gex, Nantua, Trévoux.
Aisne	LAON, Château-Thierry, Saint-Quentin, Soissons, Vervins, *Chauny*.
Allier	MOULINS, Gannat, La Palisse, Montluçon, *Vichy*.
Alpes (Basses-)	DIGNE, Barcelonette, Castellane, Forcalquier, Sisteron, *Manosque*.
Alpes (Hautes-)	GAP, Briançon, Embrun.
Alpes-Maritimes	NICE, Grasse, Puget-Théniers, *Menton*.
Ardèche	PRIVAS, Largentière, Tournon, *Annonay*.
Ardennes	MÉZIÈRES, Rethel, Rocroy, Sedan, Vouziers, *Charleville*.
Ariége	FOIX, Pamiers, Saint-Girons.
Aube	TROYES, Arcis-sur-Aube, Bar-sur-Aube, Bar-sur-Seine, Nogent-sur-Seine.
Aude	CARCASSONNE, Castelnaudary, Limoux, Narbonne.
Aveyron	RODEZ, Espalion, Milhau, Saint-Affrique, Villefranche.
Bouches-du-Rhône	MARSEILLE, Aix, Arles, *Tarascon*.
Calvados	CAEN, Bayeux, Falaise, Lisieux, Pont-l'Évêque, Vire, *Honfleur*.
Cantal	AURILLAC, Mauriac, Murat, Saint-Flour.
Charente	ANGOULÊME, Barbezieux, Cognac, Confolens, Ruffec.
Charente-Inférieure	LA ROCHELLE, Jonzac, Marennes, Rochefort, Saintes, Saint-Jean-d'Angély.
Cher	BOURGES, Saint-Amand, Saucerre, *Vierzon*.
Corrèze	TULLE, Brives, Ussel.
Corse	AJACCIO, Bastia, Calvi, Sartène.
Côte-d'Or	DIJON, Beaune, Châtillon-sur-Seine, Semur, *Auxonne*.
Côtes-du-Nord	SAINT-BRIEUC, Dinan, Guingamp, Lannion, Loudéac, *Tréguier*.
Creuse	GUÉRET, Aubusson, Bourganeuf, Boussac.
Dordogne	PÉRIGUEUX, Bergerac, Nontron, Ribérac, Sarlat.
Doubs	BESANÇON, Baume-les-Dames, Montbéliard, Pontarlier.
Drôme	VALENCE, Die, Montélimart, Nyons.
Eure	EVREUX, Les Andelys, Bernay, Louviers, Pont-Audemer.
Eure-et-Loir	CHARTRES, Châteaudun, Dreux, Nogent-le-Rotrou, *Maintenon*.
Finistère	QUIMPER, Brest, Châteaulin, Morlaix, Quimperlé.
Gard	NIMES, Alais, Uzès, Le Vigan, *Beaucaire*.
Garonne (Haute-)	TOULOUSE, Muret, Saint-Gaudens, Villefranche, *Bagnères-de-Luchon*.
Gers	AUCH, Condom, Lectoure, Lombez, Mirande.
Gironde	BORDEAUX, Bazas, Blaye, La Réole, Lesparre, Libourne.
Hérault	MONTPELLIER, Béziers, Lodève, Saint-Pons, *Cette*.
Ille-et-Vilaine	RENNES, Fougères, Montfort, Redon, Saint-Malo, Vitré, *Saint-Servan*.
Indre	CHATEAUROUX, Le Blanc, Issoudun, La Châtre.
Indre-et-Loire	TOURS, Chinon, Loches.
Isère	GRENOBLE, La Tour-du-Pin, Saint-Marcellin, Vienne.
Jura	LONS-LE-SAUNIER, Dôle, Poligny, Saint-Claude, *Salins*.
Landes	MONT-DE-MARSAN, Dax, Saint-Sever.
Loir-et-Cher	BLOIS, Romorantin, Vendôme
Loire	SAINT-ETIENNE, Montbrison, Roanne, *Rive-de-Gier*, *Saint-Chamond*.
Loire (Haute-)	LE PUY, Brioude, Yssingeaux.
Loire-Inférieure	NANTES, Ancenis, Châteaubriant, Paimbœuf, Saint-Nazaire, *Savenay*.
Loiret	ORLÉANS, Gien, Montargis, Pithiviers, *Beaugency*.
Lot	CAHORS, Figeac, Gourdon
Lot-et-Garonne	AGEN, Marmande, Nérac, Villeneuve.
Lozère	MENDE, Florac, Marvéjols.
Maine-et-Loire	ANGERS, Baugé, Cholet, Saumur, Segré.
Manche	SAINT-LÔ, Avranches, Cherbourg, Coutances, Mortain, Valognes, *Granville*.
Marne	CHALONS, Epernay, Reims, Sainte-Menehould, Vitry-le-François.
Marne (Haute-)	CHAUMONT, Langres, Vassy.
Mayenne	LAVAL, Château-Gontier, Mayenne.
Meurthe-et-Moselle	NANCY, Briey, Lunéville, Toul (Château-Salins et Sarrebourg, du département de la Meurthe, cédés à l'Allemagne).
Meuse	BAR-LE-DUC, Commercy, Montmédy, Verdun.
Morbihan	VANNES, Lorient, Ploërmel, Pontivy.
(Moselle, ancien départem.	Partie cédée à l'Allemagne : Metz, Sarreguemines, Thionville.)
Nièvre	NEVERS, Château-Chinon, Clamecy, Cosne.
Nord	LILLE, Avesnes, Cambrai, Douai, Dunkerque, Hazebrouck, Valenciennes.
Oise	BEAUVAIS, Clermont, Compiègne, Senlis.
Orne	ALENÇON, Argentan, Domfront, Mortagne, *Laigle*.
Pas-de-Calais	ARRAS, Béthune, Boulogne, Montreuil, Saint-Omer, Saint-Pol, *Calais*.
Puy-de-Dôme	CLERMONT-FERRAND, Ambert, Issoire, Riom, Thiers.
Pyrénées (Basses-)	PAU, Bayonne, Mauléon, Oloron, Orthez.
Pyrénées (Hautes-)	TARBES, Argelès, Bagnères.
Pyrénées-Orientales	PERPIGNAN, Céret, Prades, *Collioure*.
(Bas-Rhin, ancien départem.	Tous les arrondissements cédés : Strasbourg, Saverne, Schlestadt, Wissembourg.)
(Haut-Rhin, ancien départ.	Arrondissements cédés : Colmar, Mulhouse.) Belfort, chef-lieu d'arrondissement, laissé à la France.
Rhône	LYON, Villefranche, *Tarare*.
Saône (Haute-)	VESOUL, Gray, Lure.
Saône-et-Loire	MACON, Autun, Châlon, Charolles, Louhans *Le Creusot*.
Sarthe	LE MANS, La Flèche, Mamers, Saint-Calais.
Savoie	CHAMBÉRY, Albertville, Moutiers, Saint-Jean-de-Maurienne, *Aix-les-Bains*.
Savoie (Haute-)	ANNECY, Bonneville, Saint-Julien, Thonon.
Seine	PARIS, Saint-Denis, Sceaux, *Boulogne-sur-Seine*, *Neuilly-sur-Seine*, *Clichy-la-Garenne*, *Vincennes*, *Charenton*.
Seine-et-Marne	MELUN, Coulommiers, Fontainebleau, Meaux, Provins, *Montereau*.
Seine-et-Oise	VERSAILLES, Corbeil, Etampes, Mantes, Pontoise, Rambouillet, *Sèvres*, *Saint-Cloud*, *Saint-Germain*.
Seine-Inférieure	ROUEN, Dieppe, Le Havre, Neufchâtel, Yvetot, *Fécamp*, *Elbeuf*.
Sèvres (Deux-)	NIORT, Bressuire, Melle, Parthenay.
Somme	AMIENS, Abbeville, Doulens, Montdidier, Peronne, *Saint-Valéry-sur-Somme*
Tarn	ALBY, Castres, Gaillac, Lavaur, *Mazamet*.
Tarn-et-Garonne	MONTAUBAN, Castel-Sarrasin, Moissac.
Var	DRAGUIGNAN, Brignoles, Toulon, *Hyères*.
Vaucluse	AVIGNON, Apt, Carpentras, Orange.
Vendée	NAPOLÉON-VENDÉE, Fontenay-le-Comte, Les Sables-d'Olonne
Vienne	POITIERS, Châtellerault, Civray, Loudun, Montmorillon.
Vienne (Haute-)	LIMOGES, Bellac, Rochechouart, Saint-Yrieix.
Vosges	EPINAL, Mirecourt, Neufchâteau, Remiremont, Saint-Dié, *Plombières*
Yonne	AUXERRE, Avallon, Joigny, Sens, Tonnerre

Faculté des Sciences.

1896-1897.

Cours de M. Robin.

Electrochimie

Louis Couturat

3, rue Soufflot.

ECOLE NORMALE SUPERIEURE

Ms 125

Première leçon

Nous allons exposer la théorie de la dissociation d'un électrolyte en ses ions, inventée en 1887 par Arrhenius, devinée par Max Planck et développée par Walter Nernst. Nous opposons d'avance une fin de non-recevoir à toutes les hypothèses sur la constitution de la matière, qui sont des romans de l'invisible, et qui n'ont pas selon nous un caractère vraiment scientifique. La différence entre une hypothèse scientifique et une hypothèse métaphysique est celle-ci : plus une hypothèse scientifique est vérifiée par l'expérience, plus sa probabilité s'accroît. Plus au contraire une hypothèse métaphysique (directement invérifiable) semble confirmée par les faits, plus il y a de chances pour qu'elle soit démentie par l'expérience. Il en a été ainsi de l'hypothèse de l'émission, de celle du fluide calorique, de celle des fluides électriques agissant à distance ; il en sera de même de la théorie électromagnétique de la lumière, et de l'hypothèse fantastique de l'éther, sur laquelle elle repose.

C'est dans cet esprit critique, et sans y croire, que nous exposerons la <u>théorie des ions</u>, en adoptant

les notions et le langage courant.

Rappelons les expériences sur lesquelles se fonde la théorie des ions. Le nœud de cette théorie est la distinction entre les conducteurs métalliques et les conducteurs liquides. Les conducteurs métalliques ne sont pas altérés par le courant. Mais pour les liquides, ou bien ils ne laissent pas passer le courant, ou bien ils sont décomposés par lui. Exemple:

Soit une éprouvette contenant une solution normale de sulfate de cuivre (càd. 1 équivalent-gramme de sel pour 1 litre de liquide) et bouchée par un bouchon en caoutchouc que traversent 2 tiges de cuivre A, C plongeant dans le liquide. Prenons une pile composée de 2 lames l'une de zinc, l'autre de fer, plongeant dans l'acide sulfurique (force électromotrice très faible) [On sait que le courant va du fer (positif) au zinc (négatif). Relions le fer à la tige A et le zinc à la tige C. L'électrode A par laquelle le courant entre est l'anode; l'électrode B par laquelle il ressort est la cathode.]

Si l'on interpose un galvanomètre dans le circuit, l'aiguille sera déviée et prendra une position fixe: nous disons alors que le circuit est parcouru par un courant constant, que mesure la déviation de l'aiguille aimantée. Le sens

du courant est défini comme suit : si un observateur ~~est~~ couché le long du fil et regardant l'aiguille est placé de telle manière que le pôle N. de l'aiguille soit à sa gauche, le courant est censé le traverser des pieds à la tête. On peut affaiblir encore le courant en lui faisant traverser une boîte de résistances ; si faible qu'il soit, on observe après un certain temps que l'anode perd de son poids, et qu'un poids égal de cuivre s'est déposé sur la cathode : la dissolution est donc décomposée par le courant.

Si l'on remplace les électrodes de cuivre par des tiges de platine, l'aiguille, un instant déviée au moment de la fermeture du circuit, revient aussitôt au zéro. Le courant ne passe pas, et l'on ne constate aucun dépôt de cuivre. Le liquide n'est plus décomposé.

Rappelons ici la définition ~~pratique~~ des unités pratiques d'électricité :

L'unité pratique de résistance est l'ohm : c'est la résistance à 0° d'une colonne de mercure ayant 106,3 centim. de longueur et 1 mmq. de section.

L'unité pratique d'intensité est l'ampère : c'est l'intensité d'un courant qui, en passant dans

une dissolution normale de nitrate d'argent dépose en 1 seconde 0,00118 grammes d'argent.

L'unité de force électromotrice est le <u>volt</u> : c'est la différence de potentiel entre les 2 extrémités d'un conducteur de résistance 1 parcouru par un courant d'intensité 1 (si aucune force électromotrice ne se trouve développée dans l'intervalle.)

L'unité de quantité d'électricité est le <u>coulomb</u> : c'est la quantité d'électricité qui passe en 1 seconde à travers un conducteur parcouru par un courant de 1 ampère.

Il est facile, dès lors, de calculer la quantité d'électricité qui correspond au dépôt d'un équivalent-gramme d'argent. L'équivalent de l'argent est 107,94 grammes ; puisque ~~un~~ 1 coulomb correspond au dépôt de $0^{gr},00118$, le dépôt de 107,94 gr. d'argent demande :

$$\frac{107,94}{0,00112} = 96540 \text{ coulombs.}$$

<u>Loi de Faraday</u> : Quand un même courant traverse plusieurs électrolytes disposés en série, il décompose en un même temps des poids de chaque électrolyte proportionnels à leurs équivalents chimiques.

On connaît la définition du poids atomique des

corps simples et du poids moléculaire des corps composés. On sait que l'on peut déterminer ces poids sans faire appel à aucune expérience d'électrolyse.

Cela posé, l'équivalent chimique d'un corps (composé) est égal à son poids moléculaire divisé par un nombre entier en général très petit. Ce nombre est précisément le nombre des valences échangées entre l'anion et le cation.

On appelle anion, dans un électrolyte, l'élément qui se rend à l'anode; cation, l'élément qui se rend à la cathode. Tous deux s'appellent des ions (ιων, allant.) Dans un composé binaire, le métal est le cathion, le métalloïde l'anion.

(Les ionistes ont eu tort de conserver ces expressions de Faraday, car il ne faut pas confondre leurs ions avec les anions et les cations: les ions sont, comme nous le verrons, inséparables: ce sont des modifications allotropiques des corps qui forment les anions & cations: l'ion-cuivre, par ex., n'est pas du tout le cuivre-métal qui se dépose sur la cathode.)

Considérons une série de chlorures métalliques:

	Cu^2Cl^2	$CuCl^2$	$SbCl^3$	$SnCl^4$	Al^2Cl^6
le nombre des valences échangées entre les ions :	2	2	3	4	6

Les équivalents chimiques correspondants sont les quotients des poids moléculaires par les nombres de valences :

$CuCl \quad Cu^{\frac{1}{2}}Cl \quad Sb^{\frac{1}{3}}Cl \quad Sn^{\frac{1}{4}}Cl \quad Al^{\frac{1}{3}}Cl.$

Ce sont des nombres de grammes bien déterminés, chaque poids atomique étant évalué en grammes.

Il peut remarquer, pour l'application de la loi de Faraday, que l'équivalent chimique d'un corps simple est celui qu'il possède dans l'équivalent chimique de chaque composé. Ainsi le même courant déposera dans le même temps 1 gramme de cuivre dans la cuve Cu^2Cl^2 et $\frac{1}{2}$ gramme dans la cuve $CuCl^2$.

Pour expliquer ces faits, on peut faire sur la nature des dissolutions deux hypothèses également gratuites : ou bien admettre que la dissolution est un liquide absolument homogène (tel qu'il paraît aux plus forts microscopes), ou bien admettre que c'est un liquide tenant en suspension des molécules de sel, imperceptibles aux plus forts grossissements. C'est l'hypothèse atomique.

Ce qu'il y a de plus arbitraire dans cette hypothèse c'est qu'on admet, en outre, que les atomes des corps simples conservent dans leurs combinaisons ~~toutes~~ les propriétés qu'ils possèdent quand ils sont isolés. Par exemple, dans une molécule KCl, chaque atome

K et Cl garderait ses propriétés individuelles; ils seraient simplement juxtaposés, ou plutôt rapprochés. Les atomistes supposent que les atomes qui composent une molécule sont beaucoup plus rapprochés les uns des autres que des atomes des molécules les plus voisines; de sorte que, les actions des autres atomes sur eux se neutralisant mutuellement, les atomes de chaque molécule ne seraient soumis qu'à leur action réciproque. C'est là une hypothèse bien invraisemblable.

En tout cas on peut déduire mathématiquement de cette hypothèse une conséquence qui la contredit, à savoir qu'un sel électrolysable en dissolution est d'avance décomposé en ses ions; en d'autres termes, que ses ions sont libres et dissociés, et que les atomes constituants d'une molécule ne sont pas plus rapprochés l'un de l'autre que des atomes des molécules voisines (ce qui revient à dire qu'il n'y a pas de molécules, puisque, selon l'hypothèse, la molécule est uniquement constituée par le rapprochement des atomes qui la composent.)

Supposons l'anode et la cathode en communication chacune avec une source constante d'électricité, l'une

positive, l'autre négative, de telle sorte qu'elles aient un potentiel égal et de signe contraire. Soit par exemple KCl l'électrolyte. On interprète le phénomène de l'électrolyse en supposant, avec Grotthus, que le courant a pour effet d'orienter l'anion Cl vers l'anode, et le cation K vers la cathode; les ions étant électrisés, ils cèdent leur charge à l'électrode qui les attire et sur laquelle ils se déposent: l'anion avec une charge négative, le cation avec une charge positive.

Soit f la force attractive qui s'exerce entre les deux atomes de chaque molécule. Dans l'hypothèse atomique les atomes conservent dans la combinaison toutes leurs propriétés. Donc ils subissent de la part des électrodes les mêmes attractions et répulsions que s'ils étaient isolés, et ces forces doivent être assez grandes pour vaincre la force f qui les maintient rapprochés (c.à.d. combinés).

Nous allons calculer ces forces. Au point occupé par la molécule KCl, il y a un certain potentiel φ. Soit Δ la différence de potentiel des deux électrodes, l leur distance: $\frac{\Delta}{l}$ sera la force exercée par les électrodes sur 1 coulomb d'électricité, dans tout leur intervalle.

Cherchons d'autre part la charge d'un équivalent gramme de Cl et de K: ce sera la même que celle

d'un équivalent-gramme d'argent, soit 96540 coulombs. Or 1 coulomb vaut 3.10^9 unités El. St. de quantité d'électricité : cette unité étant la charge de 2 petits corps qui à la distance de 1 cm. exercent l'un sur l'autre une force de 1 dyne. Donc la charge de l'équivalent-gramme est de $96540 . 3 . 10^9$ ou environ 3.10^{14} unités El. St. Par conséquent, si nous pouvions condenser les équivalents-grammes de K (39) et de Cl (35,5) de manière à mettre leurs centres de gravité à la distance de 1 cm., leur attraction serait ~~le~~ ~~proportionnelle~~ égale au produit de leurs masses électriques, ~~par~~ $3^2 . 10^{28}$ soit environ 10^{29} dynes. Évaluons cette force en kilogrammes : 1 gr = 980,9 dynes, soit 10^3 dynes environ. Donc 10^{29} dynes équivalent à peu près à 10^{23} kilogr. Telle est la conséquence de l'hypothèse que les ions sont chargés d'électricité. Il est donc impossible qu'ils puissent se séparer, ou alors les ions n'ont pas la même nature que les corps isolés. Mais alors une combinaison est plus qu'un rapprochement d'atomes : nous pouvons séparer l'ammoniaque et le chlore mélangés par la diffusion, parce que leurs molécules ne s'attirent pas ; mais nous ne pouvons dissocier HCl par ex. en le versant dans l'eau, parce que les ions H, plus légers et plus

rapides, attirent et entraînent les ions Cl.

Calculons maintenant la force que les électrodes exercent sur les atomes. Convertissons la différence de potentiel en unités El. St. : $1 \text{ volt} = \frac{1}{300}$ unité El. St. Cherchons la force qui résulte d'une chute de potentiel de 1 volt par centimètre : elle sera $\frac{1}{300}$ d'unité de force absolue, c.à.d. $\frac{1}{300}$ de dyne. Ainsi la force exercée sur 1 coulomb est $\frac{1}{300}$ dyne. Or l'équivalent-gramme contient 96540 coulombs, ou sensiblement 3.10^{14} unités El. St. La force exercée sur l'équivalent-gramme est donc de
$$3.10^{14} \times \frac{1}{300} = 10^{12} \text{ dynes}.$$
Telle est la force qui attire vers chaque électrode chaque équivalent-gramme d'un des éléments, pour une différence de potentiel de 1 volt par centimètre. Dans notre expérience, Δ étant la différence de potentiel des électrodes et l leur distance, cette force sera de $\frac{\Delta}{l} 10^{12}$ dynes. Comme on dispose de Δ et de l, on peut rendre cette force aussi petite qu'on veut, et l'expérience montre que la décomposition de l'électrolyte s'effectue toujours. Mais si les ions étaient retenus par une force quelconque, et surtout par une force aussi énorme que celle que nous avons calculée,

on ne pourrait décomposer l'électrolyte qu'avec une force électromotrice suffisamment grande. Concluons donc que les ions sont absolument libres dans la dissolution, et que les atomes constituants d'une molécule ne s'attirent pas plus que deux atomes de deux molécules voisines.

2e leçon.

Nous pouvons maintenant nous faire une idée de la constitution d'un électrolyte. Dans l'hypothèse atomique, on est obligé de le concevoir comme dissocié au moins partiellement, puisque les ions qui se déposent sur les électrodes doivent être libres. Ce qu'il y a de plus difficile à admettre, ce n'est pas que le sel soit dissocié, c'est qu'il ne le soit pas entièrement. Il faut en effet admettre dans la dissolution quatre corps distincts : le dissolvant liquide, le sel dissous (à l'état de combinaison), l'anion libre et le cation libre.

Nous rejetons l'hypothèse atomique, c à d. l'individualité des atomes conservant toutes leurs propriétés dans les molécules composées, de telle sorte qu'une combinaison consiste en une simple juxtaposition. Nous

conservons seulement l'hypothèse des ions, et nous allons montrer comment elle peut, non pas se vérifier (elle est invérifiable par expérience), mais se justifier, en tant qu'elle n'est en contradiction avec aucun fait d'expérience.

En général, les deux électrodes étant respectivement aux potentiels Φ et Φ', la force qui agit sur l'unité d'électricité située entre elles, leur distance étant l, est:

$$\frac{\Phi - \Phi'}{l}.$$

Supposons en particulier que les deux électrodes sont reliées à des sources à potentiels constants égaux et de signes contraires: $+\frac{\Delta}{2}$, $-\frac{\Delta}{2}$. La force sera alors:

$$\frac{\Delta}{l}$$

On peut donc ramener le cas général à ce cas particulier en supposant: $\Phi - \Phi' = \Delta$.

Il y a par hypothèse des ions libres qui flottent dans la dissolution; dès que le courant passe, les anions se dirigent vers l'anode, les cations vers la cathode. La solution étant homogène à l'origine, les ions ne sont soumis (au moins primitivement) qu'à l'action des électrodes. Leurs charges électriques dépendent de leur valence. Quand la combinaison est monovalente, à 1 anion libre correspond toujours 1 cation libre. Quand la combinaison est plurivalente, il en est encore

de même si l'anion et le cation ont le même nombre d'atomes ou de valence: le sulfate de cuivre $CuSO^4$ est bivalent: Cu est bivalent, SO^4 aussi; il y a donc la même charge de part et d'autre. Mais dans le chlorure de zinc $ZnCl^2$, à 1 atome de Zn correspondent 2 atomes de Cl: il y aura donc 1 cation pour 2 anions, et comme la quantité d'électricité est la même de part et d'autre, chaque cation de Zn portera 2 charges d'électricité positive quand chaque anion de Cl portera 1 charge d'électricité négative. Cela est d'accord avec ce fait que la liqueur reste neutre, les quantités égales d'électricité étant mélangées.

Pour que les ions conservent leurs charges respectives au sein de la liqueur, il faut que le liquide dissolvant soit isolant. C'est ce que l'on vérifie pour l'eau qui est très mauvaise conductrice. Frédéric Kohlrausch a constaté qu'une longueur de 1 mm d'eau très pure offre la même résistance qu'un fil de cuivre de même section et ayant une longueur de 40.000.000 kilom.
(v.p. 74, note.)
(soit 1000 fois le tour de la terre.) On peut calculer la conductibilité de l'eau absolument pure; elle n'est pas nulle, mais encore inférieure à la précédente. C'est dire que l'eau pure est pratiquement isolante.

Les ions, en se déposant sur les électrodes, se déchargent et se désionisent. L'ion Cl, incolore et inodore, se dégage sous forme de gaz chlore. L'ion Zn se dépose sous forme de métal zinc. Il y a donc là des modi- (transparent) fications allotropiques avec perte ou gain de chaleur (de même que la transformation du diamant en charbon noir a lieu avec absorption de chaleur.)

On peut dire que nous voyons les ions, et cette hypothèse permet d'expliquer les caractères physiques des dissolutions. Les sels cuivriques en dissolution sont bleus: c'est que l'ion cuivrique est bleu. De même, l'ion ferreux (dans $Fe\,Cl^2$), bivalent, est vert; l'ion ferrique (dans $Fe\,Cl^3$) trivalent, bien qu'ayant le même poids, est jaune rougeâtre. On voit donc que ce sont deux modifications allotropiques du fer métallique.

Cette hypothèse donne encore un sens aux radicaux: l'ion bichromique (dans $K^2{=}Cr^2O^7$) bivalent, est ~~rouge~~ orangé. L'ion permanganique (dans $H{-}MnO^4$), monovalent, est violet; tandis que l'ion manganique de même poids (dans $H^2{=}MnO^4$), bivalent, est vert.

Enfin l'hypothèse rend bien compte de la loi de Faraday: quand un certain poids de anion s'est déposé sur l'anode

on comprend que le poids équivalent de cation se soit déposé sur la cathode. En effet, les anions se sont déchargés sur l'anode et sont devenus neutres. Si les cations correspondants ne se déposaient pas sur la cathode, il y aurait une quantité d'électricité positive dans la solution, ce qui est contraire à l'expérience et du reste est impossible : car cette quantité tendrait à se décharger sur la cathode. Mais pour qu'elle se décharge, il faut que les cations se déposent sur la cathode.

Nous pouvons maintenant définir l'électrolyse : elle consiste dans la <u>désionisation</u> d'un certain poids de l'électrolyte, ou dans l'<u>ionisation</u> d'un certain poids des électrodes.

Pour justifier la seconde partie de cette définition, il suffit de rappeler que lorsque l'anode est formée du même métal que le cation, elle se dissout progressivement. Par exemple, dans l'électrolyse du chlorure de zinc, l'ion Cl, au lieu de se dégager sous forme de gaz, attaque l'anode de zinc et la transforme en ion Zn qui se dissout. En même temps, sa charge négative produit une décomposition du fluide neutre de l'anode : l'ion Zn acquiert une charge positive égale et la charge négative reste sur l'anode et entretient le courant.

Il s'agit maintenant d'expliquer le mouvement si lent des ions vers les électrodes, alors que les forces qui les attirent vers celles-ci sont si grandes.

Rappelons que la charge de 1 équivalent-gramme est de 96540 coulombs, ou $96540 \cdot 3 \cdot 10^9$ unités électrostatiques d'électricité (1). La force qui attire cet équivalent-gramme vers l'électrode est de

$$96540 \cdot 3 \cdot 10^9 \times \frac{1}{300} = 96540 \cdot 10^7 \text{ dynes},$$

soit sensiblement 10^9 grammes ou 10^6 kilogrammes. L'accélération produite par cette force serait énorme : sur 1 gramme d'hydrogène, elle serait en 1 seconde de 10^{12} centimètres ou de 10^7 kilomètres.

On peut calculer, d'autre part, la vitesse avec laquelle les ions se meuvent vers les électrodes, ou plutôt la vitesse relative de l'anion et du cation, qui est la somme de leurs vitesses absolues : ce sera la longueur (en centimètres) dont ils s'éloignent en 1 seconde.

---

(1) Cette charge n'est pas si énorme qu'elle le paraît, vu le nombre prodigieux des atomes sur lesquels elle est répartie. En admettant, conformément à la théorie cinétique des gaz, que 1 gramme de H contienne $1,2 \times 10^{24}$ atomes, un atome aurait une charge égale à $\frac{96000}{1,2 \times 10^{24}} = 8 \times 10^{-20}$ coulombs, quantité extrêmement petite.

Pour cela, il faut auparavant définir la conductibilité de l'électrolyte. Nous ne considérerons ni les acides ni les bases, mais seulement les sels, et nous supposerons que les électrodes sont formées du même métal dont le sel est composé. Dans ces conditions, on peut électriser la dissolution et la décomposer avec un courant très faible, et qui reste constant assez longtemps. Quand le courant faiblit, si l'on détache les fils qui relient les électrodes à la pile et qu'on les attache à un galvanomètre, on constate un faible courant en sens contraire, qu'on nomme courant de polarisation. Ce qui a changé et produit ce courant, ce ne sont pas les électrodes, mais la concentration de la solution. Pour éviter cet effet, prenons l'expérience à son début, de telle sorte que la solution soit homogène et ~~qui~~ sa ~~me~~ concentration reste constante.

Cela posé, on mesure la différence de potentiel Δ des deux électrodes au moyen de l'électromètre Thomson. On mesure l'intensité constante i du courant. Si l'on introduit dans le circuit des résistances diverses, Δ varie, mais i aussi, et proportionnellement, de sorte qu'on a

$$\Delta = i R$$

le coefficient constant R étant la <u>résistance</u> de

l'électrolyte, mesurée en ohms. Cette résistance s'exprime par la formule : $R = \rho \frac{l}{s}$

l étant la distance des électrodes, s leur surface, et ρ un coefficient propre à la solution, et dépendant de la température et du degré de concentration.

Soit ρ_m le coefficient spécifique de résistance du mercure à 0° : le coefficient de conductibilité C de la solution est défini par la formule :

$$\frac{\rho}{\rho_m} = \frac{1}{C}$$

Comme on le voit, c'est un rapport, donc un nombre (1)

Or la résistance d'une colonne de mercure de 106,3 cm de longueur et de 1 mm. de section est l'unité (1 ohm).

Donc : $$\rho_m = \frac{s}{l} = \frac{1}{100 \times 106,3} = \frac{1}{10630}$$

et par conséquent :

$$\rho = \frac{1}{10630\ C}.$$

<u>La loi d'Ohm</u> s'exprime maintenant par la formule :

$$\Delta = i \frac{1}{10630\ C} \times \frac{l}{s}.$$

La résistance n'est proportionnelle à la longueur du conducteur liquide qu'autant que celui-ci est homogène. Or dès que le courant passe, la concentration varie ; il n'y a que la couche

---

(1) Cette définition est plus simple et plus commode que celle qu'on en donne souvent, et par laquelle on est obligé de l'évaluer en <u>mho</u> (ou plutôt en <u>ohms-versus</u> : inverses de l'ohm)

médian (entre les deux électrodes) qui garde la même concentration. On considère donc l'électrolyte au début de la décomposition. On sait que la force qui règne alors entre les deux électrodes est $\frac{\Delta}{l}$ (exprimée en $\frac{\text{volt}}{\text{centim}}$)

Considérons une tranche de liquide parallèle aux électrodes, et ayant même surface s. Soit dans cette tranche un anion et un cation; après 1 seconde, l'anion aura parcouru une distance V à droite, et le cation une distance U à gauche: U et V sont leurs vitesses (inégales), $U+V$ leur vitesse relative. Les cations qui traversent la tranche en 1 sec. sont contenus dans un cylindre de volume sU (à gauche), et les anions dans un cylindre de volume sV (à droite.) Supposons que la liqueur contienne n équivalents-grammes de sel par centimètre cube. Cela ne veut pas dire qu'elle contienne aussi n équivalents-grammes de l'anion et du cation, car les ions sont mélangés au sel dissous; il n'y en a que αn équivalents grammes par cmc., α étant un nombre inférieur à 1 qu'on nomme <u>degré de dissociation</u>. Ainsi le nombre d'équivalents grammes d'anion qui traversent la tranche en 1 sec. est $\alpha n s V$, et le nombre de ceux de cation est $\alpha n s U$. Le nombre total des équiv.-gr. qui passent en 1 sec. est $\alpha n s(U+V.)$

Or chaque équivalent-gramme emporte 96540 coulombs.
Donc la quantité d'électricité qui traverse la tranche en 1 sec. est de $96540 . \alpha n s (U+V)$ coulombs.
C'est en même temps l'intensité i du courant, mesurée en ~~volts~~ ampères (s étant la surface de l'électrode)
On peut en tirer l'expression de la formule de la loi d'Ohm (p. 18):

$$i = \frac{\Delta}{l} 10630 \, C s$$

On a donc l'équation :

$$96540 . \alpha n s (U+V) = \frac{\Delta}{l} 10630 \, C s$$

d'où l'on tire :

$$U+V = \frac{10630 \, C \Delta}{96540 \, \alpha l n} = \frac{10630}{96540} \times \frac{C}{\alpha n} \times \frac{\Delta}{l}$$

Ainsi la vitesse relative des ions est proportionnelle à la chute de potentiel par centimètre $\frac{\Delta}{l}$. Soient U_1, V_1 les vitesses qui correspondent à une chute de potentiel de 1 volt par centimètre, on aura :

$$U_1 + V_1 = \frac{10630}{96540} . \frac{C}{\alpha n} = 0{,}1102 \frac{C}{\alpha n} .$$

Dans la pratique, la dissolution est caractérisée par le nombre n_1 d'équivalents-grammes contenus dans 1 litre (1000 cmc)
$n_1 = 10^3 n$. Donc $U_1 + V_1 = 0{,}1102 \frac{10^3 C}{\alpha n_1}$
On constate qu'à partir d'un certain degré de dilution, C est proportionnel à n_1, et tend vers 0 avec n_1 (ce qui est conforme à la non-conductibilité de l'eau pure.)

Le coefficient ~~$\frac{\theta}{H}$ ##~~ (constant) $10^7 C$ est la conductibilité équivalente de ~~la~~ la dissolution n_1 ; on le désigne par λ : c'est le rapport de 2 nombres, donc un simple nombre.

Kohlrausch a trouvé 109 pour valeur de λ du nitrate d'argent à 18°.(1)

Ainsi : $V_1 + V_1 = 0{,}1102 \, \frac{109}{10^4} = 0^{cm}{,}0012$.

Telle est la vitesse relative des ions pour une chute de potentiel de 1 volt par centimètre. Pour ~~parcourir~~ s'éloigner de 1 centimètre, les deux ions mettront donc :

$$\frac{1}{0{,}0012} \text{ secondes ou } \frac{1}{0{,}072} = 14 \text{ minutes.}$$

Cette vitesse est absolument disproportionnée avec l'accélération calculée plus haut (p. 16.) Cette disproportion ne peut s'expliquer que par l'intervention de forces antagonistes.

3e leçon

Nous allons chercher les causes de cette disproportion. On peut l'interpréter par l'analogie d'une expérience simple : Quand on agite un liquide contenant un précipité, il se trouble, c.à.d. que les particules précipitées sont en suspension ; elles ne se déposent que lentement, et quand le précipité est très fin, il faut plusieurs heures pour que le

(1) Supposons $\alpha = 1$; c'est le cas des solutions très diluées. On verra plus tard pourquoi le coefficient 10^7 figure dans λ.

liquide se clarifie. Ce qui retarde la chute des particules, c'est leur frottement contre le liquide ; ce frottement étant proportionnel à la surface relative des particules (par rapport à leur volume & à leur masse) est d'autant plus grand que les particules sont plus petites. On voit qu'il produit un retard énorme, puisque les particules devraient, sous l'action de la seule pesanteur, parcourir 4,m9 dans la 1e seconde. On conçoit que le retard encore plus considérable des ions attirés par les électrodes puisse s'expliquer par le frottement qu'ils éprouvent de la part du liquide, frottement incomparablement plus grand, étant donné leur petitesse imperceptible.

Soit un corpuscule de masse μ, soumis à une force f constante en direction, et prenant la vitesse (rectiligne) v dans un liquide où il est en suspension. Comme la force de frottement est infiniment petite ~~comme~~ avec la vitesse, on peut la considérer comme proportionnelle à la vitesse quand celle-ci est suffisamment petite. L'équation du mouvement sera donc :

$$\mu \frac{dv}{dt} = f - rv$$

r étant le coefficient de frottement. Or quand le frottement est très fort, l'accélération $\frac{dv}{dt}$ est très petite par rapport à l'accélération γ que la force f seule impri-

nerait à la masse μ. Donc $\mu \frac{dv}{dt}$ est négligeable par rapport à f, on peut le considérer comme nul ; il reste alors :

$$f - rV = 0 \qquad f = rV.$$

Ainsi la vitesse est approximativement proportionnelle à la force (ce qui est contraire aux principes de la Dynamique.)

Appliquons cette théorie du frottement des ions. On peut se les figurer comme des gouttelettes liquides très fines en suspension : la dissolution sera ainsi assimilée à une émulsion imperceptible (1). Si les gouttelettes sont suffisamment éloignées par rapport à leurs dimensions, chacune éprouvera le même frottement que si elle était seule ; mais si elles sont très rapprochées, le coefficient de frottement changera, à cause des actions capillaires qui modifient le liquide au contact et au voisinage des gouttelettes. Ainsi l'on doit supposer a priori que le coefficient r dépend du degré de concentration de la solution. On verra que c'est de l'hypothèse contraire (arbitraire) que viennent les principales difficultés de la théorie des ions. Le coefficient r sera d'ailleurs le même pour tous les ions ; chacun d'eux sera soumis à la loi traduite par l'équation :

$$f = rV.$$

(1) On ne suppose pas ainsi que les ions soient des atomes, c.à.d. les plus petites parties de matière : ils peuvent même différer d'une dissolution à l'autre.

Soit N le nombre des ions compris dans 1 équivalent gramme: en sommant les équations de chacun d'eux, on trouvera:

$$Nf = NrV$$

Posons: $Nf = F$, $Nr = R$

Il vient: $$F = RV$$

La signification de R est aisée à trouver en faisant $V = 1$. R est la force qui imprimerait la vitesse 1 (1 cm. par sec) à 1 équivalent-gramme ~~d'ion~~ cation

On remarquera que la force F est quelconque; par conséquent les mêmes formules seront applicables à n'importe quelle force agissant sur les ions, notamment aux forces osmotiques mises en jeu par la variation de concentration de la liqueur.

La force qui s'exerce sur l'équivalent-gramme d'anion est la même que celle qui s'exerce sur l'éq. gr. de cation. Soit V la vitesse de l'anion; ~~on aura~~ il sera soumis à l'équation:

$$F = R'V$$

R' étant le coefficient de frottement relatif aux anions.

De l'hypothèse des ions nous allons déduire la loi de Joule comme conséquence.

On déduit souvent la loi de Joule de la loi d'Ohm, mais au moyen d'un faux raisonnement dû à Clausius. On part de cette proposition que, quand un petit corps électrisé est attiré par d'autres, le travail effectué par

La force électrique est le produit de la charge du corps par la différence de potentiel entre les positions initiale et finale. En effet, la ~~force~~ charge étant q, la force est $-q\dfrac{dV}{ds}$,
le travail élémentaire est: $-q\dfrac{dV}{ds}\,ds$,
et le travail total est l'intégrale: $q(V-V')$.
Cela est parfaitement correct et clair, la force pouvant être équilibrée par un fil attaché au corps et tendu par un poids, et le travail pouvant être mesuré par le ~~déplacement~~ produit de ce poids par son déplacement.

Mais quand, considérant un courant comme un transport d'électricité le long d'un conducteur immobile, on parle du travail nécessaire pour déplacer une certaine quantité d'électricité, on est dupe d'une abstraction ou d'une illusion de langage, en assimilant une quantité d'électricité au corps qui la contient, et en oubliant qu'on ~~n'~~a défini le travail, non ~~que~~ pour le déplacement d'une charge électrique (comme on dit par abréviation), mais pour le déplacement du corps qui en est chargé.

En admettant que le travail nécessaire pour déplacer une quantité d'électricité soit identique à celui par lequel on déplacerait un corps chargé de cette quantité (ce qui est une hypothèse arbitraire), la quantité q d'électricité transportée par un courant en 1 seconde étant égale à

ECOLE NORMALE SUPERIEURE

son intensité i, et la différence de potentiel $(V-V')$ aux 2 extrémités d'un conducteur étant égale, par la loi d'Ohm, à Ri (R étant sa résistance), on a :

$$C = q(V-V') = i.Ri = Ri^2$$

On retrouve ainsi la loi de Joule, mais grâce à un paralogisme manifeste ; car ~~on ne sait~~ le travail effectué n'a plus de sens : aucune force n'est capable d'empêcher le transport de la quantité d'électricité, la charge n'étant plus localisée dans un ~~~~ corps déterminé qu'on pourrait retenir et équilibrer par un poids.

Nous pouvons au contraire parler de la charge des ions, qui sont des corpuscules matériels isolés ; et en cela nous ne faisons aucune hypothèse sur la nature de l'électricité (conçue comme fluide, masse, etc.) nous exprimons simplement ce fait que les ions sont attirés par les électrodes.

Nous pouvons aussi, grâce à l'hypothèse des ions, comprendre la chaleur de Joule (dégagée ds l'électrolyte) : elle sera due au frottement des ions contre le liquide dissolvant ; et si l'hypothèse est conforme aux faits, la chaleur produite doit être, selon la loi de Joule, égale à Ri^2.

Considérons un tronçon d'électrolyte homogène

contenant 1 équivalent gramme d'électrolyte (donc 1 d'anion et 1 de cation). On va évaluer la chaleur due au frottement en calculant le travail produit en 1 seconde. La force qui agit sur chaque ion étant F, ce travail est :

$$W = FU + FV = F(U+V)$$

Or, si $\frac{\Delta}{l}$ est la chute de potentiel par centimètre, on sait que :
$$F = 96540 . 10^7 . \frac{\Delta}{l} .$$ (p. 16.)

Calculons d'autre part $(U+V.)$ Soit S la surface de chaque électrode (supposée égale à la section du tronçon) ; soit n_1 le nombre d'équivalents-grammes dissous dans 1 litre ; $\frac{n_1}{10^3}$ dans un centimètre cube. L'intensité i du courant est la quantité d'électricité qui traverse la section S en 1 seconde :

$$i = 96540 . S \frac{\alpha n_1}{10^3} (U+V)$$

Tirons-en la valeur de $(U+V)$; il vient :

$$W = 10^7 \frac{\Delta}{l} \times \frac{i}{S . \frac{\alpha n_1}{10^3}}$$

Or lS est le volume du tronçon, $\frac{\alpha n_1}{10^3}$ est le nombre d'équivalents-grammes d'ions libres que contient un cmc. Donc $lS \frac{\alpha n_1}{10^3}$ est le nombre d'équivalents-grammes contenus dans le tronçon, c.à.d. 1. Il reste donc :

$$W = 10^7 . \Delta i \text{ (ergs)}$$

Or 1 joule $= 10^7$ ergs : $W = \Delta i$ (joules)

D'autre part, la différence de potentiel est, selon la loi d'Ohm :

$$\Delta = Ri.$$

Donc :

$$W = Ri^2.$$

On retrouve ainsi la loi de Joule, en partant de l'hypothèse des ions. Cette déduction corrobore donc cette hypothèse.

Nous allons maintenant chercher à calculer séparément les vitesses absolues V et V des deux ions, pour savoir si elles sont égales ou inégales. Si elles sont différentes, la dissolution devra s'appauvrir inégalement au voisinage des deux électrodes. En effet, on constate qu'une solution de sulfate de cuivre pâlit au contact d'électrodes de platine, mais moins à l'anode qu'à la cathode.

Ce phénomène de l'épuisement de l'électrolyte a été étudié soigneusement par Hittorf, qui peut être regardé comme le fondateur de l'Electrochimie (Son 1er mémoire parut en 1853 dans les Annales de Poggendorf).

Hittorf caractérisait ce phénomène par des coefficients appelés nombres de transport (Ueberführungszahls). Il prenait une cuve électrolytique et la divisait en 3 compartiments : 2 contenant les électrodes, et 1 intermédiaire. Ce dernier était destiné à conserver la solution inaltérée. En réalité, il n'y a qu'une tranche de l'électrolyte qui garde exactement la même concentration, mais

comme l'appauvrissement commence au voisinage des électrodes, il ne se fait sentir dans le compartiment du milieu qu'au bout d'un certain temps; si l'on arrête le courant à ce moment, le contenu de ce compartiment peut être considéré comme intact (sensiblement) On analyse les liquides contenus dans les 3 compartiments. Dans le compartiment négatif on constate une perte de cation p_1, une perte d'anion p_1', et un dépôt de métal P sur la cathode. Dans le compartiment positif, on constate une perte de cation p_2, une perte d'anion p_2', et il s'est dégagé un poids P' d'anion (on suppose d'abord l'anode inattaquable) A ces pertes de poids correspondent les nombres d'équivalents grammes disparus. Soit V_1 du côté de la cathode et V_2 du côté de l'anode.

On constate d'abord que $p_1 < P$. Donc le poids p_2 de métal a été transporté de l'anode à la cathode, et l'on trouve:

$$p_1 + p_2 = P.$$

Le nombre de transport du cation est par définition:

$$n = \frac{p_2}{P} = \frac{P - p_1}{P}$$

De même, le nombre de transport de l'anion sera:

$$n' = \frac{p_1'}{P'} = \frac{P' - p_2'}{P'}$$

Exprimons-les en fonction des nombres d'équivalents-grammes disparus. Soit π le poids de l'équivalent de cation:

$$p_1 = v_1 \pi \qquad p_2 = v_2 \pi \qquad P = (v_1 + v_2)\pi$$

Donc :
$$n = \frac{v_2}{v_1 + v_2}$$

De même, soit π' le poids de l'équivalent d'anion :

$$p'_1 = v_1 \pi' \qquad p'_2 = v_2 \pi' \qquad P' = (v_1 + v_2)\pi'$$

d'où :
$$n' = \frac{v_1}{v_1 + v_2}$$

En ajoutant, on trouve :

$$n + n' = 1.$$

Il en résulte que n et n' sont compris entre 0 et 1.

Quand : $n = n' = \frac{1}{2}$, on dit que l'électrolyte est normal.

Considérons maintenant le cas où l'anode est attaquée par l'anion. On sait qu'alors le poids de l'électrolyte ne varie pas. Donc le poids P' d'anion, au lieu de se dégager, s'est combiné avec l'anode, et a dissous un poids P de cation. On trouve en effet dans le compartiment positif un excès de cation égal à p_1 et un excès d'anion égal à p'_1. Or le premier représente la quantité $P - p_2$, et le second la quantité $P' - p'_2$. On a donc toujours :

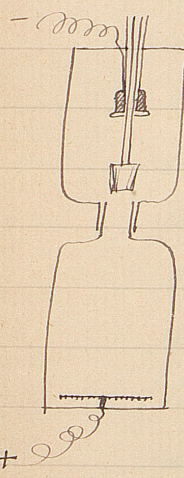
$$p_1 = P - p_2 \qquad p'_1 = P' - p'_2 \qquad \text{donc :} \qquad n + n' = 1.$$

Les nombres de transport peuvent dépendre d'une foule de conditions. Hittorf les a trouvés indépendants du temps et de l'intensité du courant ; dépendants de la concentration (très peu pour les métaux univalents.) Il les croyait indépendants de la température, mais Bain a montré

que la température a une petite influence: l'élévation de température tend à égaliser les 2 nombres de transport.

4e leçon

Pour déterminer les nombres de transport des métaux lourds, Hittorf employait un appareil ~~suivant~~ formé de 2 flacons abouchés et placés verticalement. L'anode est dans le flacon inférieur,

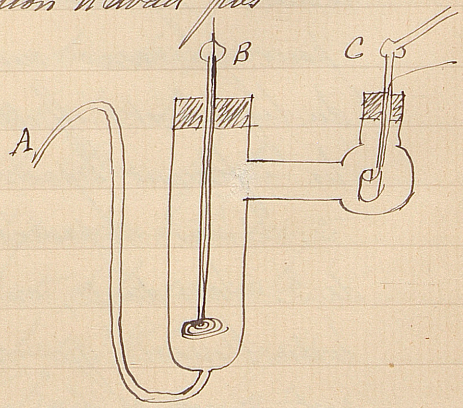


parce que la dissolution se concentre à son contact et devient plus lourde; elle est percée de trous pour laisser la dissolution tomber au fond et s'accumuler. Comme la cathode pourrait laisser tomber des parcelles de métal (Ag) qui troubleraient la dissolution, on lui donne la forme d'un manchon entourant un tube de verre dont le rebord la retient. A travers ce tube passe un piston portant un bouchon destiné à intercepter la communication quand l'expérience est terminée; pendant l'expérience, il reste assez près du goulot pour que son mouvement ne trouble pas la distribution du liquide, et s'effectue dans la couche inaltérée. Une fois les 2 flacons séparés, on analyse leur contenu.

Dans ce procédé, on n'a que 2 compartiments au lieu de 3. Sans doute, en supprimant le compartiment moyen, on évite l'erreur qui consiste à supposer que sa concentration reste constante (ce qui n'est jamais rigoureusement vrai.)

Mais plus on agrandit les compartiments extrêmes, moins les mesures sont précises, car la perte ou le gain, sensibles au contact des électrodes, disparaissent quand le liquide voisin des électrodes se trouve dilué dans la masse totale (répartie entre les 2 compartiments). Il vaut donc mieux employer des compartiments restreints au voisinage des électrodes, car l'inexactitude théorique est moins grave que l'imprécision pratique des mesures. La certitude théorique des résultats est en raison inverse de leur certitude pratique; c'est celle-ci qu'il faut préférer.

Aussi Hittorf a-t-il employé d'autres appareils composés de plusieurs vases sans fond séparés par des cloisons poreuses; les deux vases extrêmes recevaient les électrodes, et l'on analysait leur contenu à la fin de l'expérience. L'analyse des vases intermédiaires permettait de s'assurer que leur concentration n'avait pas sensiblement varié.



Nernst et Loeb emploient une burette de la forme ci-contre: Par le bouchon B pénètre un tube capillaire où passe le fil d'argent qui forme l'anode (en spirale). Il est entouré en B d'une gaine de

caoutchouc qu'on peut pincer pour fermer le tube. Par le tube C pénètre ~~le fil~~ un autre fil ~~qui se~~ terminé par une plaque cylindrique qui forme la cathode; celle-ci est placée dans une boule latérale afin d'éviter que la chute du métal vienne troubler la solution. On peut pincer en C le tube de caoutchouc qui relie les 2 tubes de verre (non capillaires)
— B étant fermé, on plonge le bec A dans une solution de nitrate d'argent, et l'on aspire par C pour remplir la burette; puis on ferme A et C, et l'on fait passer le courant pendant un temps t. L'expérience terminée, on souffle par le tube C de manière à expulser le liquide qui entoure l'anode, au fond de la burette (où la solution la plus concentrée s'amasse.) On le recueille en A dans un vase, et on l'analyse. On trouve ainsi l'excès d'argent p_1 (égal à la perte d'argent au voisinage de la cathode). Pour s'assurer que la couche moyenne est restée inaltérée, on l'expulse progressivement en continuant à souffler par C. Si enfin l'on veut analyser le liquide qui entourait la cathode, on n'a qu'à achever de vider la burette. ~~et à recueillir~~ D'autre part, connaissant l'intensité i du courant (au moyen d'un galvanomètre interposé dans le circuit) on peut calculer le poids P d'argent déposé (le dépôt d'argent est très irrégulier et manque de cohésion.)

car il correspond au passage de it coulombs (v. p. 4.)
On peut calculer ainsi $n = \frac{p'}{P}$, et $n' = 1 - n$.

Voici les résultats trouvés pour diverses concentrations, mesurés par le nombre d'équivalents-grammes contenus dans 1 litre de la dissolution :

Concentration :	0,01	0,03	0,05	0,1
n (Ag) =	0,474	0,474	0,472	0,471
n' (NO^3) =	0,526	0,526	0,528	0,529

Hittorf avait trouvé pour la concentration 2 (très forte) :
$n' = 0,53$, $n = 0,47$.

On voit que les nombres de transport deviennent constants pour de faibles concentrations. Il serait intéressant de le vérifier pour des concentrations très petites, puisque ce sont les nombres correspondant à l'extrême dilution qu'il importe de connaître. Mais si, dans les expériences de conductibilité, on peut opérer sur des solutions très faibles (concentration $\frac{1}{10^{24}}$), on ne peut pas, dans l'électrolyse, opérer sur des concentrations inférieures à 0,01, car l'analyse ne donnerait plus aucun résultat appréciable.

Les nombres de transport dépendent évidemment de la vitesse absolue des ions. Mais pour déterminer la vitesse respective des ions au moyen de ces nombres, on a commis de faux raisonnements en dépassant la couche

inaltérée et en l'étendant jusqu'aux électrodes. Nous ne considérerons qu'une couche inaltérée, et nous allons chercher le nombre d'équivalents d'ions qui traversent une tranche de cette couche parallèle aux électrodes, de section S.

Tous les cations ont dans cette tranche la même vitesse V. Au bout d'un temps t assez court pour que la couche ne s'altère pas (~~dans~~ vers le milieu de l'électrolyte ce temps pourra être très long), les cations occuperont le volume SVt. Ce nombre serait celui des équivalents-grammes qui ont traversé la tranche, s'il y avait 1 équivalent-gramme par centimètre cube, et si tout l'électrolyte était décomposé en ions. Soit donc N_1 le nombre d'équivalents-grammes contenus dans 1 litre ($\frac{N_1}{10^3}$ ds un centim. cube), et α le degré de dissociation ($\alpha < 1$.) Le nombre des équivalents-grammes de cation qui ont passé sera alors:

$$\frac{\alpha N_1}{10^3} SUt.$$

Or c'est précisément le nombre ν_1 d'équivalents perdus par le compartiment anodique: $\nu_2 = \frac{\alpha N_1}{10^3} SUt.$

De même, le nombre ν_2 des équivalents d'anion qui ont passé du compartiment anodique au cathodique sera:

$$V_2 = \frac{\alpha N_1}{10^3} SVt$$

V étant la vitesse de translation de l'anion. Or on a:

$$n = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \qquad n' = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

~~Donc~~ D'autre part : $V_1 + V_2 = \frac{\alpha N_1}{10^3} S(U+V)t.$

Donc : $n = \frac{U}{U+V}$ $\quad n' = \frac{V}{U+V}$

(résultat dû à Hittorf.)

On vérifie sur ces formules que les nombres de transport ne dépendent pas du temps (tant du moins que la tranche reste inaltérée, comme nous l'avons supposé.)

De plus, ils ne dépendent pas de l'intensité du courant : cela résulte de l'hypothèse que le retard des ions est produit par leur frottement contre le liquide.

On se rappelle que l'on a les équations du mouvement des ions : $F = RU$ $\quad F = R'V$

R et R' étant les coefficients de frottement respectifs. Dans une tranche inaltérée, la force résultante F est la même pour l'anion et le cation, attendu que, dans une couche homogène, les forces électriques seules agissent, et que les 2 ions sont chargés de quantités égales d'électricité.

Soient U_1 et V_1 les vitesses respectives qu'auraient les ions, si la chute de potentiel était de 1 volt par centimètre. Cette chute étant dans le cas présent $\frac{\Delta}{l}$,

on a : $F = 96540 . 10^7 . \frac{\Delta}{l}$ (v. p 16)

donc : $RU = R'V = 96540 . 10^7 . \frac{\Delta}{l}$

et : $RU_1 = R'V_1 = 96540 . 10^7.$

On en conclut : $\frac{V_1}{V_1} = \frac{R'}{R}$

Exprimons les nombres de transport en fonction de V_1 et V_1 :

$$V = \frac{F}{R} \qquad V = \frac{F}{R'}$$

Il vient :

$$n = \frac{\frac{1}{R}}{\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}} \qquad n' = \frac{\frac{1}{R'}}{\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}}$$

ou : $$n = \frac{V_1}{V_1 + V_1} \qquad n' = \frac{V_1}{V_1 + V_1}$$

Or V_1 et V_1 sont constants, et ne dépendent pas de l'intensité du courant, mais seulement de la concentration. Donc n et n' ne dépendent pas non plus de cette intensité.

Enfin ils dépendent un peu de la concentration comme les coefficients de frottement eux-mêmes. Le rapport $\frac{V}{V}$ dépend donc faiblement de la concentration. On en conclut que les vitesses V et V elles-mêmes n'en dépendent que faiblement. car il n'y a aucune raison pour qu'elles soient proportionnelles (l'hypothèse contraire serait plus probable).

Tous les ionistes ont fait implicitement cette hypothèse, et n'ont tenu aucun compte du frottement plus ou moins grand des ions. Or cette variation de V et de V en fonction de la concentration, si légère qu'elle soit, suffit à résoudre les principales difficultés de la théorie des ions.

D'autre part, les vitesses des ions au voisinage des

électrodes sont très différentes de celles que nous avons calculées pour la couche intermédiaire (inaltérée). C'est ce que les ionistes méconnaissent: en admettant que les vitesses restent les mêmes, ils aboutissent au paradoxe suivant:

Dans l'électrolyse de l'acide chlorhydrique, la vitesse de l'ion H est 5 fois plus grande que celle de l'ion Cl. Lorsque 96540 coulombs auront passé, il faudra qu'un équivalent-gramme ait traversé la section: il sera donc passé $\frac{5}{6}$ d'équivalent de H pour $\frac{1}{6}$ d'équivalent de Cl. Et pourtant, aux électrodes, il se dégage autant d'équivalents de Cl que de H.

Ce paradoxe n'est qu'apparent, parce que le régime des vitesses change au voisinage des électrodes.

5e leçon

En effet, considérons une section de l'électrolyte parallèle aux électrodes et voisine de la cathode; soit un cation et un anion situés dans cette section S' (égale à S). Dans la couche moyenne inaltérée, les ions ne sont soumis qu'aux forces électriques; mais au voisinage de la cathode, il n'en est plus de même, car la solution n'est plus homogène. Quand on verse de l'eau pure sur une dissolution homogène de sucre, les particules de sucre,

d'abord au repos,

montent dans l'eau pure : en vertu des principes de la Mécanique, ce mouvement est dû à une force qu'on appelle force osmotique (c'est la dérivée de la pression osmotique par rapport à la direction du mouvement.) De même, dans toute dissolution non homogène, le corps dissous tend à passer des parties les plus concentrées aux moins concentrées.

Ainsi le cation est soumis à la fois à la force électrique F_e (comme précédemment) et de plus à la force osmotique F_o : toutes deux le poussent vers la cathode, donc elles s'ajoutent : $F_c = F_e + F_o$.

L'anion est soumis à la même force électrique dirigée vers l'anode, et à une force osmotique dirigée vers la cathode ; la résultante est leur différence :

$$F_a = F_o' - F_e$$

En général, $F_o' \gtrless F_o$. Ainsi la force osmotique ~~retarde~~ accélère le cation et retarde l'anion, et d'autant plus qu'on est plus près de la cathode. Au contact de la cathode, la force osmotique doit être au moins égale à la force électrique, car les vitesses sont proportionnelles aux forces, et la vitesse de l'anion doit être nulle à la cathode ; en effet, si elle ne l'était pas, il n'y aurait plus d'anion au voisinage de la cathode au bout d'un certain temps, tandis qu'on en retrouve toujours (plus ou moins) dans le compartiment cathodique,

si longue que soit la durée de l'expérience et si petit que soit ce compartiment. De même, la vitesse du cation doit être nulle au contact de l'anode.

Proposons-nous maintenant d'évaluer la vitesse du cation tout près de la cathode, U, et la vitesse de l'anion près de l'anode, V. Soit N le degré de concentration de la solution dans la section S' (c.à.d. le nombre d'équivalents-grammes contenus dans 1 ~~litre~~ cmc de même concentration). Soit α le degré de dissociation de la dissolution. Le nombre de cations qui passent en 1 seconde par la section S' est:

$$\alpha N S U$$

(On admet qu'en 1 seconde la dissolution ne s'altère pas sensiblement.) Le nombre des anions correspondant est:

$$\alpha N S V$$

Les quantités d'électricité qui traversent la section en 1 seconde seront par conséquent (en coulombs):

$$96540\,\alpha N S U \qquad 96540\,\alpha N S V$$

Leur somme est la quantité d'électricité qui traverse la section en 1 seconde (car une charge négative allant à gauche doit s'ajouter à une charge positive allant à droite). Or cette quantité est égale à l'intensité du courant (en ampères) laquelle est constante dans tout l'électrolyte:

$$96540\,\alpha N S (U + V) = I.$$

Supposons $\alpha = 1$ (cas de la dissociation complète, qui a lieu dans les solutions très diluées); on trouve:

$$\mathcal{U} + \mathcal{V} = \frac{I}{S} \cdot \frac{1}{96540\, n}$$

Posons: $\frac{I}{S} = \delta$ (constante):

$$\mathcal{U} + \mathcal{V} = \frac{\delta}{96540\, n}$$

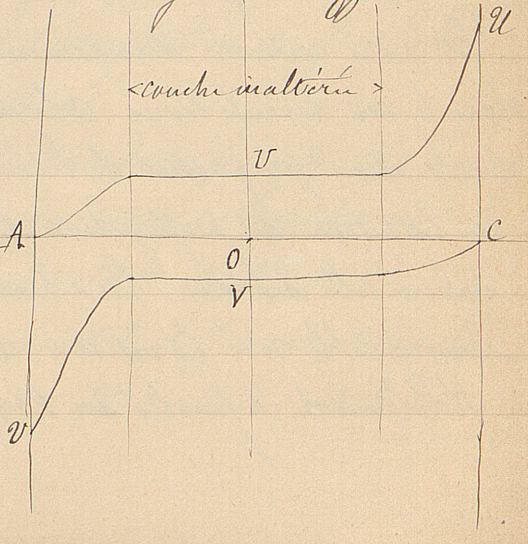
n seul varie d'une section à l'autre, et diminue à mesure qu'on s'approche de l'une des électrodes. Donc: $n < N$, et par conséquent: $\mathcal{U} + \mathcal{V} > U + V$.

Ainsi la vitesse relative des ions augmente à mesure qu'ils s'approchent des électrodes; comme, près de la cathode, $\mathcal{V} = 0$, on a: $\mathcal{U} > U + V$.

De même, près de l'anode, $\mathcal{U} = 0$, donc $\mathcal{V} > U + V$.

D'ailleurs $\mathcal{U}$ et $\mathcal{V}$ sont en raison inverse de la concentration au contact des électrodes (n, n') et comme elle n'est pas la même, $\mathcal{U}$ et $\mathcal{V}$ sont en général différentes.

On peut représenter le régime des vitesses au sein de l'électrolyte par le graphique ci-contre. Nous admettons que la couche inaltérée a la même épaisseur de part et d'autre du milieu de la cuve. C'est ce qu'on trouve



en intégrant l'équation aux dérivées partielles du 2e ordre qui détermine les vitesses. Max Planck a trouvé cette équation, qui est celle de la propagation de la chaleur dans l'épaisseur d'un mur : mais les conditions aux limites ne sont plus les mêmes, de sorte que l'intégrale est toute différente (v. Annales de Wiedemann, 1890)

Les nombres de transport permettent de calculer la vitesse absolue des ions. En effet, on a l'équation :

$$n = \frac{V_1}{V_1 + V_1}$$

D'autre part, on a la vitesse relative par la formule :

$$V_1 + V_1 = \frac{10360}{96540} \cdot \frac{C}{N} \qquad \text{(cf. p. 20)}$$

Connaissant la conductibilité C de l'électrolyte (définie seulement pour les sels décomposés par des électrodes de même métal), on a $V_1 + V_1$; on calcule alors V_1 au moyen de la 1e formule, d'où on a V_1 par différence.

Or on a mesuré directement la vitesse des ions, dans le cas des solutions colorées, en observant la décoloration progressive de l'électrolyte, et en admettant que la vitesse de propagation de cette décoloration est égale à celle des ions. On a trouvé une concordance remarquable avec les vitesses calculées.

Kohlrausch a publié en 1893 un tableau de nombres

de transport avec 2 décimales (3 décimales pour KCl, mais la 3e et même la 2e sont peu certaines, comme le prouve la comparaison des résultats obtenus par Hittorf et Kuschel.) Ces nombres sont sensiblement les mêmes pour tous les électrolytes binaires ; mais non pour les électrolytes ternaires, tels que K^2CO^3, qui se décompose en CO^3 avec double charge, et deux K avec simple charge. Il est probable que ces électrolytes ne se décomposent pas complètement tout d'un coup, surtout dans les dissolutions concentrées. Ainsi l'acide phosphorique H^3PhO^4 ne se décompose pas tout de suite en un anion PhO^4 trivalent, et en trois cations H univalents, mais en H^2PhO^4 univalent, et un seul H univalent ; puis H^2PhO^4 en $HPhO^4$ et H, et ainsi de suite. Il y a donc plusieurs anions différents qui se mêlent : H^2PhO^4, $HPhO^4$, PhO^4, ce qui complique et trouble la ~~calcul~~ théorie et le calcul des vitesses. La décomposition va d'ailleurs en croissant avec la dilution.

Les tableaux de nombres de transport fournissent une vérification de la formule des vitesses. Considérons plusieurs sels de même métal : MA, MA', MA'', ... et une série d'autres, d'un métal différent, mais ~~ff~~ formés des mêmes radicaux anions : $M'A$, $M'A'$, $M'A''$, ...

Désignons par le symbole (MA) le rapport des deux nombres de transport $\frac{n}{n'}$ des ions qui composent MA. On va prouver que le rapport $\frac{(MA)}{(M'A)}$ doit être constant, c.à.d. indépendant de la nature de l'anion ; autrement dit, qu'on a :

$$\frac{(MA)}{(M'A)} = \frac{(MA')}{(M'A')} = \frac{(MA'')}{(M'A'')} = \ldots\ldots$$

En effet, $(MA) = \frac{U}{U+V} : \frac{V}{U+V} = \frac{U}{V}$

On suppose que les vitesses des ions ne dépendent pas de la concentration, ce qui est vrai pour des solutions très diluées.

On trouve de même : $(M'A) = \frac{U'}{V}$

Par conséquent : $\frac{(MA)}{(M'A)} = \frac{U}{U'}$

rapport des vitesses des cations M et M', le même pour tous les sels analogues de ces deux métaux.

Pour vérifier cette loi sur les nombres de transport, il ne faut pas exiger une grande précision. En effet, on doit admettre une erreur possible de $\frac{1}{2}$ centième sur la valeur de ces nombres ; désignons-la par ε. En supposant des dissolutions normales, où $n = n' = 0,5$, les valeurs trouvées seront donc : $0,5+\varepsilon$ et $0,5-\varepsilon$.

L'erreur commise sur leur rapport sera par suite :

$$\frac{0,5+\varepsilon}{0,5-\varepsilon} - 1 = \frac{2\varepsilon}{0,5} = 4\varepsilon.$$

L'erreur étant de 4ε sur (MA), l'erreur du rapport $\frac{(MA)}{(M'A)}$ pourra être, dans un cas défavorable :

$$\frac{1+4\varepsilon}{1-4\varepsilon} - 1 = (1+4\varepsilon)^2 - 1 = 8\varepsilon.$$

Ainsi l'erreur du résultat final peut être de 8 centièmes en plus ou en moins; on pourra donc avoir des écarts de 8 centièmes, de sorte qu'on devra se contenter d'une approximation de 1 dixième.

6e leçon

On ne trouve dans le tableau de Kohlrausch (qui contient 151 nombres de transport) qu'une seule série qui offre une vérification sérieuse de la théorie. C'est qu'il faut avoir plusieurs sels d'un même métal, et les sels correspondants d'un même autre métal. Il faut de plus que les déterminations, pour un même sel, des nombres de transport à différents degrés de dilution soient assez nombreuses pour qu'on soit sûr d'avoir leur valeur-limite (pour l'extrême dilution).

Les deux séries de sels correspondants sont les suivants:

	Chlorures	Nitrates	Acétates	Carbonates (sels pivalents.)
de Potassium:	KCl	KNO^3	$KC^2H^3O^2$	$\frac{1}{2}\,K^2CO^3$
de Sodium:	$NaCl$	$NaNO^3$	$NaC^2H^3O^2$	$\frac{1}{2}\,Na^2CO^3$

Les rapports des nombres de transport $\left(\frac{n}{n'}\right)$ sont respectivement à la concentration $0,1$ ($\frac{1}{10}$ d'équiv.-gr. par litre):

$\frac{0,493}{0,507}$	$\frac{0,5}{0,5}$	$\frac{0,68}{0,32}$	$\frac{0,63}{0,37}$
$\frac{0,37}{0,63}$	$\frac{0,39}{0,61}$	$\frac{0,56}{0,44}$	$\frac{0,52}{0,48}$

On voit que ces nombres sont assez différents pour que la vérification qu'ils fournissent soit significative. Les sels de potassium sont beaucoup plus voisins de l'état normal $\left(\frac{0,5}{0,5}\right)$ que les sels de sodium. En faisant les quotients des rapports correspondants, on trouve :

$$\frac{[KCl]}{[NaCl]} = 1,65 \quad \frac{[KNO^3]}{[NaNO^3]} = 1,56 \quad \frac{[KC^2H^3O^2]}{[NaC^2H^3O^2]} = 1,53 \quad \frac{[K^2CO^3]}{[Na^2CO^3]} = 1,57.$$

Nous avons employé des sels ternaires, les carbonates, dont les nombres de transport (à la différence des sels binaires) varient beaucoup suivant la concentration. Ainsi l'on trouve, pour K^2CO^3, qu'aux concentrations :

0,03   0,1   0,5   0,7   1,5   3

correspondent les nombres de transport n suivants :

0,70   0,63   0,57   0,56   0,58   0,59

Mais il se trouve que les nombres de transport de Na^2CO^3 varient à peu près de la même manière et dans le même sens, de sorte que le rapport $\frac{[K^2CO^3]}{[Na^2CO^3]}$ reste sensiblement constant. Par exemple, à la concentration 3, $n = 0,47$. On trouve pour cette concentration (très différente de la concentration 0,1 considérée plus haut) :

$$\frac{[K^2CO^3]}{[Na^2CO^3]} = 1,62$$

nombre fort voisin de 1,57 corresp. à la concentration 0,1.

On a vu que la variation des nombres de transport avec la concentration peut être attribuée, soit à la capillarité qui fait varier le frottement des ions dans le liquide, soit à la décomposition partielle du sel, donnant lieu à plusieurs espèces d'ions (p. 23, 43) dont la proportion varie avec le degré de concentration. Mais dans certains cas il est impossible d'expliquer cette variation par la différence de concentration ; on est donc obligé d'admettre la décomposition partielle et progressive du sel dans ces cas, et par analogie dans les autres.

Un de ces cas remarquables est fourni par ~~le tétrachlo~~ l'iodure de cadmium (bivalent) : $\frac{1}{2} CdI^2 = \underset{++}{Cd} + 2\underset{--}{I}$
dont les nombres de transport sont, aux concentrations :

	0,03	0,05	0,1	0,2	0,3	1	1,5	3
n :	0,39	0,35	0,32	0,12	0,07	−0,11	−0,17	−0,27
n' :	0,61	0,65	0,68	0,88	0,93	1,11	1,17	1,27

Ces nombres de transport négatifs pour le cation Cd signifient qu'au lieu d'une perte de métal p_2 dans le compartiment anodique, on trouve en l'analysant un excès de métal $-p_2$. Or si le métal était seulement cation, il serait toujours entraîné de l'anode vers la cathode, et le compartiment anodique s'appauvrirait nécessairement en métal. Il faut donc bien admettre

que le cadmium est aussi anion sous une certaine forme et dans une certaine mesure. Selon Hittorf, il y aurait dans la dissolution, outre les molécules $Cd I^2$, des molécules polymères $Cd^2 I^4$, $Cd^3 I^6$, etc. En effet, le cadmium tend à former des iodures doubles, tels que: $K^2 Cd I^4$; si l'on remplace K^2 par Cd (bivalent), on a: $Cd^2 I^4$.

Cette molécule se décomposerait dans l'eau en 2 ions: le cation $\overset{+}{Cd}{}^{+}$ et l'anion $Cd I^4 =$, chacun avec 2 charges. L'anion se dirigeant vers l'anode enrichit le compartiment anodique de cadmium.

Essayons de calculer les nombres de transport dans ce cas, plus complexe, où il y a plusieurs espèces d'ions. Supposons qu'au sel simple $Cd I^2$ soit mêlé dans la dissolution un sel polymère $Cd^\nu I^{2\nu}$, se décomposant suivant la formule:

$$Cd^\nu I^{2\nu} = \overset{++}{Cd} + \overset{=}{Cd^{\nu-1} I^{2\nu}}$$

Le cation est toujours $\overset{++}{Cd}$; les anions sont $\bar{I}$ et $\overline{Cd^{\nu-1} I^{2\nu}}$. Soit U la vitesse du cation, V celle de l'anion I, V' celle de l'anion $Cd^{\nu-1} I^{2\nu}$. Il s'agit d'évaluer le nombre de transport du cation, $\underline{n}$, en fonction de ces vitesses, et d'un coefficient x exprimant la proportion des 2 sels dans la dissolution, de telle sorte qu'on ait:

$$CdI^2 = (1-x)\, CdI^2 + \frac{x}{\nu}\, Cd^\nu I^{2\nu}$$

Menons une section parallèle aux électrodes. On y trouve des cations Cd, portant double charge, et un nombre double d'anions I, portant simple charge. On y trouve encore des cations Cd correspondant à autant d'anions complexes $Cd^{\nu-1}I^{2\nu}$, portant comme eux double charge. Nous devons calculer le poids p de métal qui passe de l'anode à la cathode.

Supposons qu'il y ait par centimètre cube N molécules simples CdI^2 (comme si le sel était à l'état solide); en réalité, chaque centimètre cube contiendra $N(1-x)$ molécules simples CdI^2, et $N\frac{x}{\nu}$ molécules complexes $Cd^\nu I^{2\nu}$. En vertu de la décomposition des premières, il passe par seconde : $N(1-x)\,U$ atomes Cd, et $N(1-x)\,V$ molécules d'Iode (comprenant 2 atomes.) En vertu de la décomposition des secondes, il passe par seconde $N\frac{x}{\nu}\,U$ atomes Cd, et $N\frac{x}{\nu}\,V'$ ~~molécules~~ anions complexes de la forme $Cd^{\nu-1}I^{2\nu}$, lesquels contiennent un poids de métal Cd égal (ou proportionnel) à $N\frac{x}{\nu}(\nu-1)$. Pour calculer le poids de métal transporté de l'anode à la cathode, il faut retrancher du poids des cations le poids de métal qu'emportent les anions en sens contraire :

$$N(1-x)\,U + N\frac{x}{\nu}\,U - N\frac{x}{\nu}(\nu-1)\,V' = p.$$

Si cette somme est négative (et elle doit l'être pour les fortes concentrations) le poids p représentera en valeur absolue, non plus la perte, mais l'excès de métal dans le compartiment anodique.

Quant au poids P de métal déposé sur la cathode, il se compose du poids des cations libres, augmenté du poids de ceux qui correspondent aux divers anions qui passent de la cathode vers l'anode (en 1 seconde):

$$P = N(1-x)V + N\frac{x}{\nu}V + N(1-x)V + N\frac{x}{\nu}V'$$

En effet, chaque molécule d'Iode abandonne 1 atome de Cadmium qui se dépose; de même chaque molécule complexe. Le nombre de transport de Cd est donc:

$$n = \frac{p}{P} = \frac{(1-x)V + \frac{x}{\nu}\left[V - (\nu-1)V'\right]}{(1-x)(V+V) + \frac{x}{\nu}(V+V')}$$

Pour une extrême dilution, où le sel est totalement décomposé, on doit retrouver la formule ordinaire en faisant $x = 0$: on trouve en effet alors:

$$n = \frac{V}{V+V}.$$

Pour une solution très concentrée, au contraire, où x est voisin de 1, les termes en $(1-x)$ sont négligeables; il reste:

$$n = \frac{V - (\nu-1)V'}{V+V'}$$

Pour que ce nombre soit négatif (comme cela a lieu),

Il faut qu'on ait : $V < (\nu - 1) V'$.
Or cela est peu probable pour Cd^2I^4, c. à d. pour $\nu = 2$, car on a alors simplement : $n = \frac{V - V'}{V + V'}$
et il ne paraît pas que V soit plus petit que V'.
Mais si $\nu > 2$, on peut fort bien au contraire avoir l'inégalité précédente, lors même que V' ne serait pas supérieure à V ; ce qui tend à faire croire qu'en effet ν est supérieur à 2.

Ces considérations sont très intéressantes, car elles permettent de faire des hypothèses sur la nature des dissolutions (hypothèses qui n'ont pas de valeur vraiment scientifique, mais qui servent à prévoir et à découvrir de nouveaux faits.)

Exemple. Quand on électrolyse le tétrachlorure d'étain $SnCl^4$, on trouve que le nombre de transport de Sn est zéro, ce qui signifie que le métal reste en repos. On explique ce fait en supposant que le sel se décompose au contact de l'eau suivant la formule suivante :

$$SnCl^4 + 2H^2O = SnO^2 + 4HCl$$

L'oxyde d'étain resterait inerte, et c'est l'acide chlorhydrique seul qui serait décomposé. Or le nombre de transport du chlore dans cet électrolyte est 0,18 ; il fait exception parmi les autres chlorures métalliques, mais il est très

voisin du nombre de transport du chlore dans l'électrolyse de HCl : 0,168(1) C'est là une confirmation frappante de l'hypothèse précédente.

Autre vérification : Si dans la dissolution de tétrachlorure d'étain on verse une dissolution alcaline (de soude) il se produit la réaction suivante :

$$SnCl^4 + 4NaOH = SnO^2 + 4NaCl + 2H^2O$$

avec dégagement de 51900 calories. Or quand on neutralise l'acide chlorhydrique par la soude, suivant la formule :

$$4HCl + 4NaOH = 4NaCl + 4H^2O$$

il y a dégagement de 55000 calories (presque égal au précédent), ce qui indique que la réaction est presque la même, et que le sel d'étain était presque entièrement décomposé d'avance dans sa dissolution.

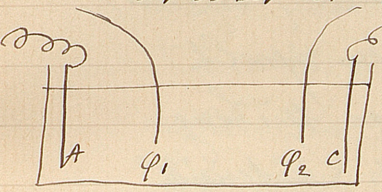
Autres exemples : Électrolyse du cyanure d'argent et du cyanure d'or.

---

(1) La vitesse de H étant environ 5 fois celle de Cl, $U = 5V$, on trouve : $n' = \frac{V}{U+V} = \frac{1}{6}$. (cf. p. 38.)

7e leçon — Conductibilité ~~spécifique~~ équivalente et moléculaire

On n'a pu définir la résistance d'un électrolyte, et par suite sa conductibilité spécifique, que dans le cas très-particulier où les électrodes sont du même métal que le sel. On a ainsi exclu de la définition les acides, les bases et les sels alcalins.



Considérons une cuve électrolytique à électrodes de platine A, C. Plongeons-y, entre les 2 électrodes, 2 fils de platine identiques recouverts de gutta percha, de sorte que leurs extrémités seules soient à nu. Si on les relie à un électromètre, on mesurera ainsi la différence de potentiel $(\varphi_1 - \varphi_2)$ entre les 2 points où ils aboutissent dans la cuve.

Si, les 2 fils restant fixes, on fait varier l'intensité du courant, on trouve que la différence de potentiel est proportionnelle à cette intensité :

$$\varphi_1 - \varphi_2 = Ri.$$

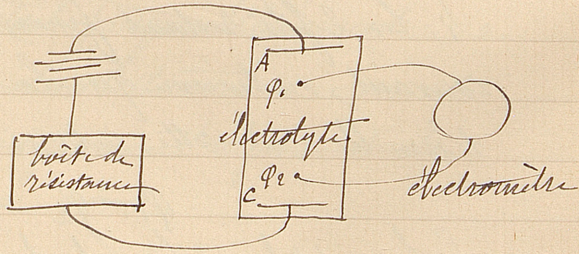
Si l'on déplace ~~le fil~~ chacun des fils dans la cuve, on trouve que le potentiel est le même dans une même section parallèle aux électrodes : la différence de potentiel ne dépend que de la distance des 2 sections.

Seulement le courant n'est pas constant : les électrodes se polarisent, de sorte qu'elles peuvent devenir les pôles d'une pile.

elles acquièrent une force électromotrice qui contrarie la force électromotrice extérieure et affaiblit le courant principal. Pour ~~éviter~~ diminuer cette cause d'erreur on peut rendre la variation de $(\varphi_1 - \varphi_2)$ très petite par rapport à la force électromotrice extérieure. On emploie une pile d'une grande force électromotrice (100 volts) et un circuit de grande résistance ; en outre, on répartit l'électrolyte dans 2 vases reliés par un siphon très long et très étroit, par conséquent très résistant. L'intensité du courant est alors très faible, et la variation de $(\varphi_1 - \varphi_2)$ est insensible. On fait varier l'intensité du courant en changeant la résistance du circuit extérieur (métallique).

Méthode de Fuchs (1875) pour mesurer la résistance d'un électrolyte : On mesure Δ, différence de potentiel entre les 2 fils $(\varphi_1 - \varphi_2)$:

$$\Delta = Ri$$



On mesure ensuite Δ', différence de potentiel entre les 2 bornes de la boîte de résistance R' (~~connue~~) :

$$\Delta' = R'i$$

On en tire :

$$R = R' \frac{\Delta}{\Delta'}$$

ce qui permet de calculer R, connaissant R'.

On sait que la résistance spécifique ρ de la dissolution est

donnée par la formule : $R = \rho \frac{l}{s}$

C'est la résistance d'un tronçon de 1 cmq. de section et de 1 cm. de longueur (p. 18.)

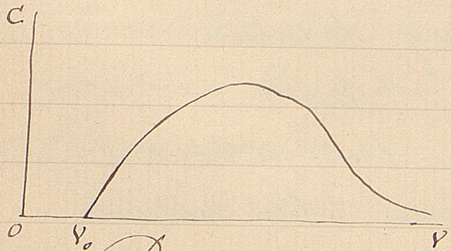
Cette méthode suppose que l'intensité du courant reste constante pendant l'expérience, et que les 2 fils de platine restent identiques ; ce qui n'est pas rigoureusement vrai.

La méthode de Kohlrausch est meilleure, car elle emploie des courants alternatifs qui suppriment la polarisation, et permet d'effectuer des mesures rapides (Il faut des méthodes expéditives pour vérifier les lois générales, afin de pouvoir faire de nombreuses expériences)

On sait que la conductibilité spécifique C est liée à la résistance ρ par la relation (p. 18) :

$$\rho = \frac{1}{10630\, C}$$

Mais le choix de cette caractéristique n'est pas heureux.



En effet, c'est une fonction assez compliquée de la dilution (nombre de litres ~~de~~ de la dissolution qui contiennent 1 équivalent gramme)

Prenons pour abscisse la dilution v, pour ordonnée C. Un acide pur (anhydre) n'est pas conducteur : donc pour v_0, $C = 0$. D'autre part, un acide infiniment dilué n'est pas plus conducteur que l'eau pure (qui ne l'est pas) ;

donc la courbe est asymptotique à l'axe des abscisses; elle présente au moins un maximum et un point d'inflexion.

On a choisi d'autres variables plus commodes (Importance du changement de variables dans les sciences: la résolution de tous les problèmes revient à un changement de variables convenable.)

Ce sont: la conductibilité équivalente λ,

et la conductibilité moléculaire μ

(Tous les progrès de l'Electrochimie sont dus à cette substitution.)

Pour définir λ, considérons une cuve électrolytique, de l centimètres de longueur, et de section telle qu'un tronçon de 1 centimètre de longueur contienne 1 équivalent gramme. Soit R la résistance d'un pareil tronçon. Nous allons la comparer à la résistance d'une colonne de mercure de 1 mètre de longueur et de 1 mmq. de section:

$$R_{Hg} = \frac{1}{1,063} \text{ (ohm)}$$

Soit v le nombre de litres contenus dans un tronçon: c'est précisément la dilution; comme 1 litre contient 1000 cmc., la section s du tronçon est par suite:

$$s = 1000\,v.$$

On a donc: $R = \rho \frac{1}{s} = \frac{1}{10630\,c} \times \frac{1}{1000\,v}$.

La conductibilité équivalente λ est définie par la formule

d'où :
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{R}{R_{Hg}}$$
$$\lambda = \frac{10630\,C.\,1000\,v}{1{,}063} = 10^7\,Cv$$

On définit de même la conductibilité moléculaire μ en fonction du nombre v' de litres de la dissolution qui contiennent 1 molécule-gramme du sel ; on trouve de même : $\mu = 10^7\,Cv'$

On obtient une autre expression de λ et de μ en introduisant le nombre d'équivalents-grammes N_1 et le nombre de molécules-grammes N_1' dissous dans 1 litre ; on a évidemment : $N_1 v = 1$, $N_1' v' = 1$

Donc $\lambda = 10^7 \frac{C}{N_1}$ $\mu = 10^7 \frac{C}{N_1'}$

Il existe une relation très simple entre λ et μ. Soit ν le nombre de valences échangées entre l'anion et le cation : c'est aussi le nombre d'équivalents ~~grammes~~ contenus dans une molécule ; donc : $N_1 = \nu N_1'$.

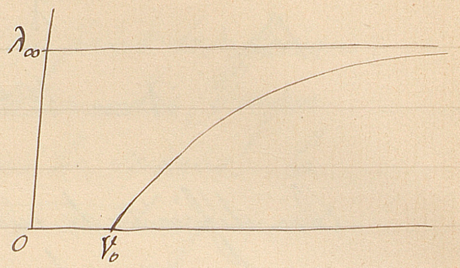
On en conclut : $\lambda = \frac{\mu}{\nu}$

En particulier, dans les électrolytes binaires, où $\nu = 1$; on a : $\lambda = \mu$.

Pour un électrolyte bivalent (par exemple $CuSO^4$), on a : $\lambda = \frac{1}{2}\mu$

L'expérience montre que λ croît constamment avec la

dilution, et tend vers une limite finie λ_∞. Pour v_0 (acide pur), $\lambda = 0$ comme C.



La courbe qui représente λ en fonction de v a donc pour asymptote la droite $y = \lambda_\infty$, parallèle à Ox.

Et en effet, si l'on ajoute indéfiniment de l'eau dans la cuve (supposée de hauteur indéfinie) on constate que la résistance finit par rester constante: cela prouve que λ tend vers une limite finie ($R\lambda = C^{te}$)

Nous allons maintenant exposer la méthode de Kohlrausch. On sait en quoi consiste le phénomène de la polarisation. Reprenons la cuve électrolytique (p. 53) traversée par un courant continu, et supposons les 2 fils de platine placés chacun très près de chaque électrode, de telle sorte que la résistance du liquide entre l'électrode et le fil voisin soit négligeable (c'est ce qu'on peut toujours obtenir avec un vase de section suffisamment grande) On a pour les fils:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = Ri$$

Les potentiels Φ_1 et Φ_2 des électrodes sont différents respectivement de φ_1 et de φ_2, parce que les électrodes sont polarisées. La relation précédente peut s'écrire:

$$(\Phi_1 - \Phi_2) - (\Phi_1 - \varphi_1) + (\Phi_2 - \varphi_2) = Ri$$

Or $\Phi_1 - \Phi_2 = \Delta$ différence de potentiel des électrodes;

$\Phi_1 - \varphi_1 = p_1$ force électromotrice de polarisation de l'anode.
$\Phi_2 - \varphi_2 = p_2$ ——————————— de la cathode.
La relation devient donc :

$$\Delta - p_1 + p_2 = Ri$$

ou en posant :

$p_1 - p_2 = p$ force électromotrice de polarisation,

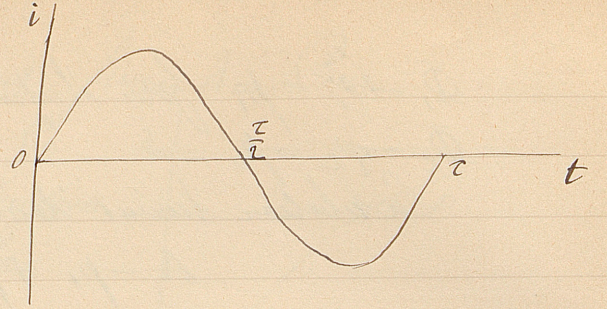
$$\Delta = Ri + p$$

Dans le cas où les électrodes sont du même métal que le sel, elles ne s'altèrent pas ; donc $p = 0$, et c'est pourquoi l'on a :

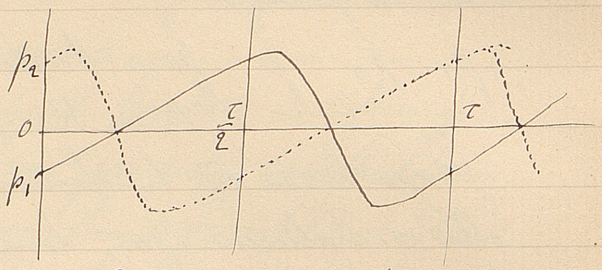
$$\Delta = Ri.$$

Kohlrausch a eu l'idée, pour supprimer la polarisation, de faire passer un courant alternatif à oscillations rapides (de 100 à 500 par seconde.) Pendant ~~deux~~ leur deux périodes, les électrodes subissent des transformations inverses, de sorte qu'après une période elles reviennent sensiblement à l'état initial, et ne se polarisent pas.

Ce raisonnement de Kohlrausch n'est pas bien rigoureux. Sans doute, la polarisation doit être très faible, donc p très petit. Mais Ri aussi est faible et rien ne prouve qu'on puisse négliger p par rapport à Ri.
Il faudrait pour cela démontrer que la polarisation subie pendant une oscillation est absolument nulle. Or cela est vrai quand on emploie des courants sinusoïdaux c.à.d.

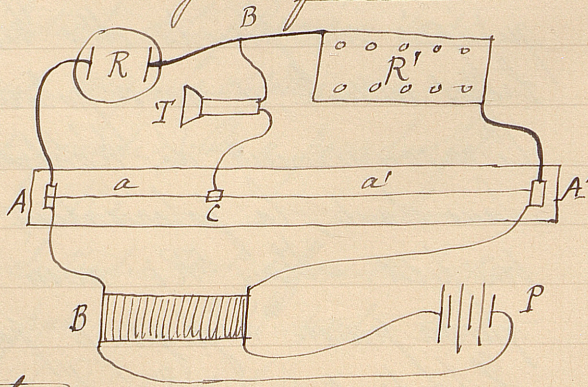


tels que leur intensité varie symétriquement pendant les deux demi périodes : la courbe de l'intensité de $\frac{\tau}{2}$ à τ est symétrique par rapport au point $\frac{\tau}{2}$ de la courbe de 0 à $\frac{\tau}{2}$.



Construisons la courbe de p_1 pendant une période : la courbe de p_2 sera la même, à une différence d'abcisse $\frac{\tau}{2}$ (demi-période), puisque les 2 électrodes sont tour à tour anode et cathode, et se polarisent en sens contraire. On voit que la somme $(p_1 + p_2)$ est nulle.

Voici la disposition employée par Ostwald pour mesurer la résistance d'un électrolyte R au moyen du pont de Kohlrausch ; celui-ci consiste en un fil de platine de 1 mètre de longueur tendu sur une règle divisée AA'. La cuve électrolytique (Wiederstandsgefäss) R est plongée dans un thermostat qui maintient sa température constante. R' est une boîte de résistance reliée à R par un gros fil métallique : les



bornes A et A' reçoivent le courant alternatif d'une bobine d'induction B animée par la pile P. Enfin le curseur C est relié à un téléphone qui parle quand un courant passe dans le fil de dérivation. On le place de manière à amener le téléphone au silence (ou plutôt au minimum de bruit.) L'erreur, dans la détermination de cette position, est de 2 à 3 dixièmes de millimètre. Soient a et a' les longueurs AC, A'C ainsi délimitées (on suppose leurs résistances proportionnelles à leurs longueurs seulement.) On a la relation:

$$\frac{R}{R'} = \frac{a}{a'}$$

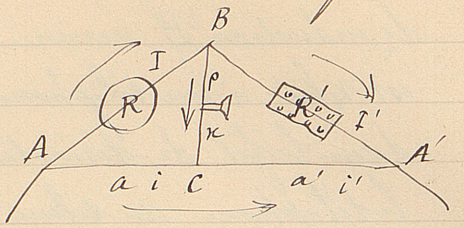
d'où l'on tire R, connaissant la résistance R'.

Pour qu'on puisse distinguer avec précision le minimum de bruit, il faut employer une bobine faible (une bobine médicale) animée par 2 ou 3 éléments Leclanché.

8e leçon

Nous allons démontrer la formule de cette expérience, au moyen de la figure schématique du pont (d'après Kirchhoff.) Le courant étant alternatif on ne peut employer un galvanomètre pour mesurer l'intensité du courant sur le pont ; d'autre part, les électrodynamomètres sont trop peu sensibles. On est donc obligé d'avoir recours au téléphone, qui ne permet pas de ~~s'assurer~~ mesurer l'intensité, ni même de s'assurer qu'elle est nulle, puisqu'il ne se tait jamais.

Soit donc x l'intensité inconnue du courant sur le pont BC, et ρ sa résistance. Soient I, I' les intensités sur AC, CA'; i, i' les intensités (beaucoup plus faibles, à cause des grandes résistances) sur AB, BA'. On va appliquer la loi d'Ohm à chaque fil, quoiqu'elle ne soit pas rigoureusement applicable aux courants alternatifs, à cause de l'induction et de la capacité des fils. En désignant le potentiel en un point par la même lettre que ce point, on a sur BA':



$$B - A' = R'i' \quad \text{et sur } CA' :$$
$$C - A' = a'I' \quad \text{d'où :}$$
$$B - C = R'i' - a'I' \quad \text{D'autre part :}$$
$$B - C = \rho x \quad \text{d'où l'égalité :}$$

(1) $$R'i' - a'I' = \rho x$$

Considérons maintenant les fils AB, AC. On sait que Φ_1 et Φ_2 étant les potentiels des électrodes, on a :

$$\Phi_1 - \Phi_2 = Ri + p$$

p étant la force électromotrice de polarisation (p. 59.)
Or, la résistance des fils extérieurs, gros et courts, étant négligeable, Φ_1 est le potentiel de A, et Φ_2 celui de B : donc :

$$A - B = Ri + p$$

d'autre part :

$$A - C = aI$$

d'où : $B - C = aI - Ri - p$

et l'on a par suite l'équation :

(2) $aI - Ri - p = \rho x$

La loi de Kirchhoff fournit deux autres applications, en considérant les sommets B et C :

(3) $i + x = i'$

(4) $I = I' + x$

Les équations relatives aux sommets A et A' ne sont pas distinctes de celles-là. $(I + i = I' + i')$

On a ainsi 4 équations homogènes (à part le terme p) par rapport aux 5 intensités : on pourra éliminer I, I', i, i' en faisant p et x nuls. L'équation (1) devient :

$$R'i + R'x - a'I + a'x = \rho x$$

ou :

$$R'i = a'I - (R' + a' - \rho)x$$

Rapprochons (2) : $Ri = aI - p - \rho x$

Divisons m. à m. $\dfrac{R'}{R} = \dfrac{a'I - (R' + a' - \rho)x}{aI - p - \rho x}$

ou :

$$I(aR' - a'R) = pR' + [\rho(R + R') - RR' - a'R]x.$$

Pour savoir si x est négligeable, il faudrait pouvoir le mesurer ; or un ampère-mètre serait trop peu sensible. Mais on peut remplacer l'électrolyte par une résistance métallique comme R, le courant alternatif par un courant continu et le téléphone par un galvanomètre : on place le curseur C de

manière à amener le galvanomètre au zéro: dans ce cas, le courant ne passe pas par BC; $x = 0$; d'ailleurs, $p = 0$, puisqu'il n'y a pas de polarisation; il reste la formule ordinaire: $aR' - a'R = 0$

Laissant ~~le curseur fixe et~~ la résistance métallique R, on emploie de nouveau le courant alternatif et le téléphone: si pour obtenir le minimum de bruit, on ramène le curseur à la position précédente, on aura la formule suivante (p étant toujours nul):

$$I(aR' - a'R) = [\rho(R+R') - RR' - a'R]x = Kx.$$

Or a, a', R et R' sont les mêmes; donc le 1er membre est nul. Le 2e devra l'être aussi, et par conséquent $x = 0$. Ou du moins x sera négligeable par rapport à I.

Revenons maintenant à l'électrolyte: pour que la formule ordinaire fût encore vraie, il faudrait que le terme pR' fût infiniment petit (c'à d. négligeable.) Or, selon Wien, Kohlrausch a obtenu des conductibilités moléculaires exactes à un 1000e près.

Nous allons essayer de justifier la méthode de Kohlrausch par un raisonnement empirique fondé sur des probabilités. Cette méthode doit être bonne ou mauvaise pour tous les sels indifféremment. Or, on connaît assez exactement la conductibilité de KCl par la méthode électrométrique;

si la valeur trouvée par Kohlrausch pour ce sel concorde avec celle-là, il est probable que les résultats obtenus par Kohlrausch pour les autres sels sont également valables.

Or Kohlrausch a trouvé pour la conductibilité spécifique à 18° d'une dissolution normale de KCl :

$$9,19 \times 10^{-6}$$

tandis que Bouty a trouvé par la méthode électrométrique :

$$9,32 \times 10^{-6}$$

Encore n'a-t-il obtenu ce nombre qu'en multipliant la valeur trouvée à 0° par le binôme $(1+0,0333\,t)$, ce qui est une chance d'erreur. En général, les valeurs obtenues par Kohlrausch et par Bouty pour la même dilution s'accordent. D'ailleurs, les résultats de Kohlrausch sont acceptés par tous les savants étrangers.

Théoriquement, on reste dans l'incertitude touchant la polarisation dans les courants alternatifs, considérée comme négligeable, car on ne peut rien inférer à ce sujet de la polarisation produite par les courants continus.

Supposons un courant sinusoïdal, c.à.d dont l'intensité obéisse à la loi : $I = I_0 \sin 2\pi \frac{t}{\tau}$

τ étant la durée d'une période. La polarisation obéira également à une loi périodique, de même période mais

avec un retard sur la période de l'intensité :

$$p = p_0 \sin\left(2\pi\frac{t}{\tau} - \alpha\right)$$

et par suite, l'intensité du courant dans le fil du téléphone (pont) sera périodique, elle aussi :

$$x = x_0 \sin\left(2\pi\frac{t}{\tau} - \beta\right)$$

le retard β pouvant être différent de α. Alors l'équation obtenue ci-dessus : ~~(p 6 ...)~~ ~~prend la forme~~

$$I(aR' - a'R) = pR' + Kx$$

prend la forme suivante :

$$I_0(aR' - a'R)\sin 2\pi\frac{t}{\tau} =$$

$$\sin 2\pi\frac{t}{\tau}\left(R'p_0\cos\alpha + Kx_0\cos\beta\right) - \cos 2\pi\frac{t}{\tau}\left(R'p_0\sin\alpha + Kx_0\sin\beta\right)$$

Cette équation étant vérifiée à chaque instant de la période, pour qu'il y ait identité, il faut que le facteur de $\cos 2\pi\frac{t}{\tau}$ soit nul :

$$R'p_0\sin\alpha + Kx_0\sin\beta = 0$$

d'où l'on tire :

$$p_0 = -\frac{Kx_0\sin\beta}{R'\sin\alpha}$$

L'équation se réduit alors à :

$$I_0(aR' - a'R) = R'p_0\cos\alpha + Kx_0\cos\beta$$

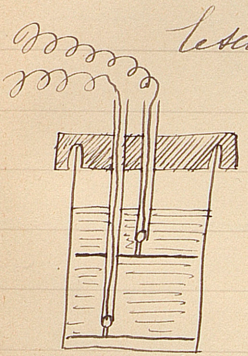
Substituons à p_0 sa valeur trouvée ci-dessus :

$$I_0(aR' - a'R) = Kx_0\left[\cos\beta - \frac{\cos\alpha\sin\beta}{\sin\alpha}\right]$$

$$= Kx_0\frac{\sin(\alpha - \beta)}{\sin\alpha}$$

Or on sait, par une expérience précédente, que Kx_0 est négligeable. Donc le second membre est négligeable ~~sauf~~ à moins toutefois que $\sin\alpha$ et par suite α ne soit très petit.

Mais pour cela, il faudrait que les 2 électrodes fussent identiques (non polarisées) au début de chaque période; tandis qu'à ce moment leur différence doit plutôt être maxima (c'est du moins ce qui arrive avec ~~des~~ un courant continu dont on renverse le sens.) Il est donc bien probable que les électrodes redeviennent identiques vers le milieu de la période, et par suite que α n'est pas infiniment petit. Du reste, lors même qu'il le serait, il y aurait des chances pour que α et β fussent sensiblement égaux; alors $\sin(\alpha-\beta)$ serait aussi infiniment petit, et cela suffirait à rendre encore négligeable le second membre de l'équation.



Description du vase de résistance imaginé par Kohlrausch et modifié par Arrhenius, pour les électrolytes de grande résistance. Les électrodes plates, en platine, occupent toute la largeur de l'éprouvette; elles sont portées par des tubes de verre qui glissent dans le bouchon, de sorte qu'on peut faire varier leur distance.

Pour déterminer la résistance de mercure qui correspond à une certaine distance des électrodes, au lieu d'employer la formule:

$$R_{Hg} = \rho \frac{l}{s},$$

où des erreurs s'introduiraient dans la mesure de l et de s, on remplace l'électrolyte dans l'éprouvette par du mercure,

la distance des électrodes restant la même. On mesure expérimentalement R_{Hg} ; et l'on a la conductibilité spécifique par la formule :

$$\frac{R}{R_{Hg}} = \frac{1}{10630\,C}$$

et la conductibilité équivalente par la formule (p. 57) :

$$\frac{R}{R_{Hg}} = \frac{10^7 v}{10630\,\lambda}$$

d'où l'on tirera λ, connaissant la dilution v.

Seulement, R_{Hg} étant très faible par rapport à R, on prend pour terme de comparaison, au lieu de mercure, une dissolution saline dont on connaît déjà la conductibilité : par exemple (Ostwald) une dissolution $\frac{1}{50}$ normal de KCl (1 équivalent gramme pour 50 litres) :

$v = 50$: $$\frac{R_{KCl}}{R_{Hg}} = \frac{10^7 . 50}{10630\,\lambda_{KCl}}$$

On trouve pour $\lambda_{KCl\,\frac{1}{50}}$: 112,2 à 18° ;
122,7 à 25°.

9e Leçon

On sait que la conductibilité équivalente croît sans cesse avec la dilution, et tend vers une limite finie λ_∞ quand la dilution augmente indéfiniment. (Il y a bien une faible exception, qu'on verra plus tard, mais elle n'est qu'apparente.)

Kohlrausch a trouvé que pour tous les électrolytes

étudiés par lui, λ peut se représenter en fonction linéaire de N_1 (nombre d'équivalents-grammes contenus dans 1 litre de dissolution) par la formule simple :

$$\lambda = A - BN_1^{\frac{1}{3}}$$

On a naturellement, pour $N_1 = 0$: $\lambda_\infty = A$.

La détermination de λ_∞ constitue une extrapolation : mais elle est légitime ici, car les valeurs de λ pour de grandes dilutions diffèrent extrêmement peu entre elles, et par conséquent sont très voisines de leur limite λ_∞ : Kohlrausch a obtenu des dilutions de 1 équivalent gramme par 100.000 litres d'eau. En étudiant les électrolytes binaires monovalents, il a trouvé pour les sels suivants les valeurs suivantes de λ_∞ à 18° :

		K	Na	Li	NH^4 (~~amm~~onium)	H	Ag
	Cl	123	103	95	122	353	〃
ac. azotique	NO^3	118	98	〃	〃	350	109
oxhydride	OH	222	201	〃	〃	〃	〃
ac. chlorique	ClO^3	115	〃	〃	〃	〃	103
ac. acétique	$C^2H^3O^2$	94	73	〃	〃	〃	83

On voit que, pour les sels, les conductibilités équivalentes, sans être égales, sont du même ordre de grandeur (73 à 123) ; pour les bases, elles sont environ le double (201 à 222) ; et pour les acides, le triple (350, 353.)

On voit, en passant, quelle est la résistance d'une dissolution au 100.000e normal : $v = 10^5$.
Prenons $\lambda = 100$ en nombre rond pour un sel.
Soit k la conductibilité spécifique ; on a la relation (p. 57) :

$$\lambda = 10^7 k v \qquad k = \frac{100}{10^7 . 10^5} = \frac{1}{10^{10}} .$$

Ainsi un tronçon de l'électrolyte est 10 milliards de fois plus résistant qu'un tronçon de mercure de même forme.

Il y a une relation entre λ et les vitesses V et V' du cation et de l'anion : en supposant la dilution infiniment grande ($\lambda = \lambda_\infty$) et par suite la dissociation complète ($\alpha = 1$), et en outre la chute de potentiel de 1 volt par centimètre ($\frac{A}{l} = 1$), on a l'équation précédemment trouvée (p. 20) :

$$V_1 + V_1 = \frac{10630}{96540} \times \frac{10^3 k}{N_1} \qquad (k \text{ conductibilité spéc.})$$

d'où l'on tire :

$$\lambda = 10^7 \frac{k}{N_1} = 10^5 \frac{96540}{106300} (V_1 + V_1) \qquad \text{(p. 57)}$$

Posons :

$$10^5 \frac{96540}{106300} V_1 = u \quad , \quad 10^5 \frac{96540}{106300} V_1 = v ,$$

il vient simplement :

$$\lambda = u + v .$$

On a supposé la dilution infiniment grande, donc le coefficient de frottement de chaque ion est le même que dans l'eau pure, et ne dépend nullement de la nature de l'autre ion. Ainsi la conductibilité équivalente

limite est la somme de 2 nombres caractéristiques, l'un de l'anion, l'autre du cation : u s'appelle la conductibilité moléculaire du cation, v la conductibilité moléculaire de l'anion.

Par conséquent, si 2 électrolytes ont l'anion commun, la différence de leurs conductibilités équivalentes ne devra dépendre que des cations non communs :

$$\lambda_{CA} = u_c + v_A \qquad \lambda_{C'A} = u_{c'} + v_A$$

Donc : $$\lambda_{CA} - \lambda_{C'A} = u_c - u'_c$$

Ainsi, dans le tableau précédent, la différence des nombres correspondants de deux colonnes verticales doit être la même : on trouve :

$$[KCl] - [NaCl] = 20.$$
$$[KNO^3] - [NaNO^3] = 20.$$
$$[KOH] - [NaOH] = 21.$$
$$[KC^2H^3O^2] - [NaC^2H^3O^2] = 21.$$

et d'autre part :

$$[HCl] - [KCl] = 230.$$
$$[HNO^3] - [KNO^3] = 232.$$

C'est là une belle vérification de l'hypothèse des ions.

Proposons-nous d'obtenir les valeurs des u et des v. Pour cela, il faut partir d'un u et d'un v aussi exacts que possible : or il n'y a que 2 sels pour lesquels les nombres de transport soient bien déterminés : c'est KCl et $AgNO^3$.

Pour KCl, le nombre de transport du cation K est, d'après Hittorf : $n = 0,490$

On a la relation $n = \frac{V}{V+V} = \frac{u}{u+v}$

Or on a d'autre part : $\lambda = u + v$

Donc : $u = n\lambda$, $v = (1-n)\lambda$.

On calcule ainsi u_K et v_{Cl}, qui doivent être les mêmes dans tous les chlorures et dans tous les sels de potassium.

On déterminera ~~ainsi~~ par là de proche en proche les u ~~et les v~~ de tous les cations et les v de tous les anions. On obtient ainsi un premier tableau. En partant du nitrate d'argent, on obtient un second tableau, dont les valeurs sont assez voisines. Si l'on prend leurs moyennes on trouve :

$\underline{u}$ de K	60	$\underline{v}$ de Cl	62
NH^4	60	I	63
Na	40	NO^3	58
Li	33	ClO^3	52
Ag	52	ClO^4	54
H	290	$C^2H^3O^2$	31
		OH	165

On peut vérifier ce tableau en cherchant si, pour chaque composé binaire, on a : $u + v = \lambda$;

et d'autre part, en cherchant si l'on a entre les nombres de transport la relation : $\frac{n}{1-n} = \frac{u}{v}$.

Cette vérification réussit avec les sels monovalents.

— On sait que la conductibilité équivalente varie beaucoup avec la température. Kohlrausch a trouvé une loi très simple : λ varie linéairement avec la température :

$$\lambda_t = \lambda_{18}\left[1 + \beta(t-18)\right]$$

Le coefficient β est toujours positif quand la dilution est suffisamment grande. Ce résultat est intéressant, car on a cru que les conducteurs liquides se distinguaient essentiellement des conducteurs métalliques par ce fait que leur conductibilité augmente avec la température. Arrhenius a deviné la possibilité du fait contraire, et a trouvé en effet des électrolytes concentrés dont la conductibilité diminue quand la température s'élève.

Un autre fait remarquable est que β a à peu près la même valeur pour tous les sels : 0,025.
Ainsi la conductibilité croît, par degré, de $\frac{25}{1000}$ de λ_{18}.
Cette constance de β est encore une confirmation de la théorie des ions, car c'est une conséquence de ce fait que les nombres de transport sont à peu près indépendants de la température (p. 30-31.) En effet, on a :

$$\lambda_t = u_t + v_t \qquad \lambda_{18} = u_{18} + v_{18}.$$

d'où : $$u_t + v_t = (u_{18} + v_{18})\left[1 + \beta(t-18)\right]$$

Or puisque le nombre de transport $\underline{n}$ est indépendant de la

température, on a : $n = \frac{u_{18}}{u_{18} + v_{18}} = \frac{u_t}{u_t + v_t}$

d'où l'on conclut aisément :

$$u_t = u_{18}\left[1 + \beta(t-18)\right] \qquad v_t = v_{18}\left[1 + \beta(t-18)\right]$$

Or u et v sont indépendants l'un de l'autre, donc, dans un autre sel de même anion ou de même cation, le coefficient β doit être le même.

Conductibilité propre de l'eau pure.

Il est impossible d'obtenir de l'eau chimiquement pure ; on ne peut que faire des conjectures sur ~~cet état~~ ce corps irréalisable d'après les échantillons d'eau très pure que l'on obtient à grand peine. Or la théorie des ions fournit une détermination de la conductibilité spécifique de l'eau pure, qui concorde suffisamment avec la conductibilité de l'eau presque pure obtenue par Kohlrausch. Il a trouvé en effet pour l'eau distillée :

$k = 0,014 \times 10^{-10}$ à 0°. (1)

$k = 0,040 \times 10^{-10}$ à 18°.

$k = 0,058 \times 10^{-10}$ à 25°.

$k = 0,089 \times 10^{-10}$ à 34°.

$k = 0,176 \times 10^{-10}$ à 50°.

Ainsi k croît énormément avec la température. Par suite,

(1) On trouve qu'une veine d'eau à 0° de 1 mm de longueur a la même résistance qu'un fil de cuivre de même section qui ferait 1000 fois le tour de la terre.

Cette conductibilité ne peut être imputée uniquement aux impuretés de l'eau car on vient de voir que le coefficient β n'est que $\frac{25}{1000}$ pour les sels.

Cette conductibilité doit s'expliquer par la dissociation partielle de l'eau en hydrogène ($\overset{+}{H}$) et oxhydride ($\overset{-}{OH}$), dissociation inégale suivant la température, et donnant lieu à des frottements très inégaux des ions H et OH dans l'eau. D'ailleurs le coefficient de dissociation α doit toujours être très faible, tout en croissant rapidement avec la température. En effet, la valeur de k à 18° est très voisine de la conductibilité de l'eau chimiquement pure.

On peut en déduire, dans cette hypothèse, le poids d'ions libres dans 1 litre d'eau : soit x grammes. En effet.

$$\lambda = u + v \qquad \lambda = \frac{10^7 k}{x}$$

Or on connaît $u_H = 290$ et $v_{OH} = 165$:

$$\lambda = 290 + 165 = 455. \qquad x = \frac{10^7 k}{\lambda}.$$

$$x = \frac{10^7 \times 0{,}04 \times 10^{-10}}{455} = \frac{0{,}04}{455 \times 10^3} = \frac{0{,}9 \times 10^{-7}}{0{,}879}$$

Ainsi, dans 11 millions de litres d'eau sont contenus 1 gramme d'hydrogène libre et 17 grammes d'oxhydride. C'est à la présence de ces ions libres qu'est due la conductibilité de l'eau pure : ils constituent un électrolyte dissous dans l'eau.

10e leçon

Pour calculer la conductibilité de l'eau chimiquement pure, on invoque cette hypothèse, que tous les corps très raréfiés obéissent aux mêmes lois qualitatives et quantitatives.
Van't Hoff a remarqué l'analogie des dissolutions salines étendues et des gaz. Arrhenius a appliqué en conséquence aux ions libres les lois de l'équilibre chimique des gaz que nous allons d'abord rappeler.

Lorsque plusieurs corps, dont quelques-uns au moins sont gazeux, sont en présence en vase clos, ils réagissent les uns sur les autres et arrivent à un équilibre stable.
En général, il ne se combine qu'une fraction des corps qui pourraient se combiner : par exemple, de l'hydrogène et de la vapeur d'iode, à une température supérieure à 127°, ne se combinent que partiellement, même mélangés à poids équivalents (1 à 127.)

Soient A_1 A_2 .... les poids moléculaires des corps mis en présence, qui constituent le 1er système; A'_1 A'_2.... ceux des corps qui résultent de la réaction, et qui constituent le 2e système ; soient α_1, α_2.... les nombres (entiers) de molécules des corps du 1er système, α'_1 α'_2... ceux des molécules des corps du 2e système ; soit enfin q le nombre de calories dégagées (avec son signe) dans la transformation

qui passe du 1er système au 2e; la réaction s'exprime par la formule:

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots = \alpha'_1 A'_1 + \alpha'_2 A'_2 + \dots + q$$

Soient $c_1, c_2, \dots$ les concentrations moléculaires des gaz qui font partie du 1er système (nombre de molécules-grammes contenues dans 1 litre); soient $c'_1, c'_2 \dots$ les concentrations moléculaires des gaz du 2e système; l'équation de l'équilibre chimique est la suivante:

$$\frac{c_1^{\alpha_1} \times c_2^{\alpha_2} \times \dots}{c_1'^{\alpha'_1} \times c_2'^{\alpha'_2} \times \dots} = K$$

la constante d'équilibre K ne dépend que de la température. On voit que les corps condensés (liquides et solides) ne figurent pas dans cette formule.

Exemples. 1° Combinaison de l'hydrogène et de la vapeur d'iode:

$$H^2 + I^2 = 2HI + q \qquad (q \text{ très faible})$$

Soit c_1 la concentration de H, c_2 celle de I; c'_1 celle de HI: $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ $\alpha'_1 = 2$.

L'équation de l'équilibre est donc:

$$\frac{c_1 c_2}{c_1'^2} = K$$

c.à.d. que ce rapport reste constant à la même température. Ainsi, si l'on ajoute de l'H dans le ~~volume~~ vase (de capacité constante), on augmente c_1, donc c'_1 doit augmenter, c.à.d. qu'il y a une nouvelle combinaison de H et d'I.

C'est un de ces phénomènes qu'on attribuait autrefois à une action de masse. L'équilibre est déplacé au profit du système dont la masse surajoutée ne fait pas partie. Soit C_1 la nouvelle concentration de l'H; l'équilibre sera rétabli quand on aura : $\frac{C_1 . c_2}{c_2'^2} = K$.

2° Réaction de l'hydrogène sur le sélénium liquide :

$$2H^2 + Se = H^2Se + q$$

Soit c_1 la concentration de H; celle de Se est nulle; soit c_1' celle de l'acide sélenhydrique. $\alpha_1 = 1$, $\alpha_1' = 1$: l'équation de l'équilibre est : $\frac{c_1}{c_1'} = K$

Ainsi l'équilibre ne sera détruit que par une addition d'hydrogène, et la formation d'acide sélenhydrique sera proportionnelle à cette addition.

La constante K est une fonction de la température, qui s'exprime, selon Van't Hoff, par la formule suivante :

$$\frac{d}{dT}(\log K) = \frac{q}{ART^2}$$

T étant la température absolue $(273+t)°$, A l'inverse de l'équivalent mécanique de la chaleur et R la constante des gaz parfaits (voir plus bas.) On voit que, si la transformation ne dégage ni n'absorbe de chaleur $(q=0)$, K ne varie pas avec la température. C'est le cas pour HI.

On peut donc chauffer un mélange de H, de I et de HI (à volume constant) sans détruire l'équilibre.

Au contraire, si $q \gtrless 0$, K varie avec la température dans un sens déterminé par le signe de q. On voit que si la température s'élève, l'équilibre se déplace en faveur du système dont la formation absorbe de la chaleur, et au détriment de celui qui dégage de la chaleur en se formant. Ainsi le phénomène varie dans un sens tel, que le système semble résister au changement, l'élévation de température étant combattue par une transformation endothermique. C'est un cas particulier du principe de stabilité. — L'équation peut s'écrire :

$$\frac{1}{K} \cdot \frac{dK}{dt} = \frac{q}{ART^2}$$

R est le coefficient de l'équation des gaz parfaits, qui résume les lois de Mariotte et de Gay-Lussac :

$$pv = RT$$

où v est le volume qu'occupe 1 molécule-gramme du gaz ; c'est même là la définition de la molécule d'un gaz, à savoir le poids de ce gaz qui occupe le même volume que 2 grammes d'hydrogène (à égalité de température et de pression) De sorte que R est ~~constant~~ le même pour tous les gaz parfaits.

Nous allons calculer cette constante numérique.

Supposons que l'on amène du gaz hydrogène, à mesure qu'il est produit, dans une éprouvette cylindrique fermée par un piston de 1 décimètre carré de section qui supporte la pression atmosphérique. Sous cette pression et à 0° centigrade, 2 grammes d'hydrogène occupent 22,4 litres (de même la molécule-gramme d'un gaz quelconque); donc le piston monte à $2^m,24$. Le travail effectué par le gaz est pv; or la pression atmosphérique est de 103,3 kilogr. par décimètre carré: le travail est donc: 103,3 x 2,24 (kilogrammètres); on en conclut la valeur de R (T = 273): $R = \frac{pv}{T}$

$$R = \frac{103,3 \times 2,24}{273} = 0,847 \left[\frac{\text{kilogrammètre}}{\text{température}}\right]$$

En chimie, on emploie plutôt le grammètre, qui correspond à la petite calorie (1): comme 1 grande calorie équivaut à 427,5 kilogrammètres, 1 petite calorie équivaut à 427,5 grammètres. On a donc:

$$R = 847 \left[\frac{\text{grammètre}}{\text{température}}\right].$$

$$AR = \frac{847}{427,5} = 1,98, \text{ ou en nombre rond : } 2.$$

Pour évaluer la conductibilité de la vapeur, il faut savoir comment l'équilibre chimique entre H, OH et H^2O varie avec la température.

(1) La petite calorie correspond à 1 gramme d'eau passant de 0° à 1°.
La petite calorie moyenne est le 100e de (1 gramme d'eau de 0° à 100°.)
La petite calorie usuelle est (1 gramme d'eau de 15° à 16°.)
Ces 3 unités diffèrent très peu d'ailleurs.

Lemme : La conductibilité spécifique K d'un mélange de 2 électrolytes très dilués est égale à la somme de leurs conductibilités spécifiques au même degré de dilution.

En effet, la conductibilité s'explique, dans la théorie des ions, par le transport de l'électricité par les différents ions ; or, si les vitesses des ions du 1er électrolyte sont U, V, celles des ions du 2e électrolyte U', V', la quantité d'électricité qui passe en 1 seconde par la section (de surface S) est :

$$96540\, S\left[\frac{N_1}{10^3}(U+V) + \frac{N_1'}{10^3}(U'+V')\right]$$

N_1, N_1' étant les nombres d'équivalents-grammes de chaque électrolyte contenus dans 1 litre de la dissolution. Cette quantité est par définition l'intensité du courant (en ampères).

$$\frac{\Delta}{R} = \frac{\Delta S}{l}\, 10630\, K$$

K étant la conductibilité spécifique du mélange ; d'où l'équation :

$$96540\left[\frac{N_1}{10^3}(U+V) + \frac{N_1'}{10^3}(U'+V')\right] = \frac{\Delta}{l}\, 10630\, K$$

Or, si le 1er électrolyte était seul, on aurait l'équation :

$$96540\, \frac{N_1}{10^3}(U+V) = \frac{\Delta}{l}\, 10630\, k$$

et si le 2e était seul, l'équation :

$$96540\, \frac{N_1'}{10^3}(U'+V') = \frac{\Delta}{l}\, 10630\, k'$$

En ajoutant membre à membre ces 2 équations, on trouverait :

$$96540\left[\frac{N_1}{10^3}(U+V) + \frac{N_1'}{10^3}(U'+V')\right] = \frac{\Delta}{l}\, 10630\,(k+k')$$

d'où, en la rapprochant de la 1re équation, on conclurait :

$$K = k + k'. \qquad \text{c. q. f. d}$$

Ce lemme ne s'appliquerait pas aux dissolutions concentrées, pour deux raisons : 1° les vitesses des ions n'y sont plus les mêmes que dans l'eau pure, elles ne sont plus indépendantes les unes des autres ; 2° les électrolytes concentrés ne sont pas entièrement dissociés, et leur mélange peut modifier leur degré de dissociation (comme on le verra plus loin, p. 89.)

— Cela posé, nous allons appliquer l'équation de l'équilibre chimique au système des ions H et OH dissous dans l'eau :

$$H + OH = H^2O + q$$

Le nombre q de calories résultant de la combinaison de H et de OH ~~est un~~ ne peut être mesuré directement ; car il est impossible d'obtenir OH isolé. Voici comment Arrhenius a trouvé le moyen de le calculer.

Quand on neutralise un acide fort (H.Cl) par une base forte (KOH), voici ce qui se passe, suivant la théorie des ions : la potasse et l'acide chlorhydrique étant complètement dissociés, le chlorure de potassium, résultat de la combinaison, reste aussi dissocié, et il y a seulement composition d'eau :

$$\overset{+}{K} + \overset{-}{OH} + \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl} = K + Cl + H^2O + q$$

La chaleur dégagée dans cette réaction doit donc être la même que celle de la combinaison de H et de OH. Et en effet, l'expérience montre que la chaleur de combinaison (apparente) des acides forts et des bases fortes est sensiblement la même

13735

pour tous : $q = +13520$ petites calories à 21°,5.
(suivant Thomsen) q varie un peu avec la température.
Des résultats des expériences de Thomsen, Kohlrausch a induit la formule suivante, qui les résume et les relie :

$$q = \frac{4045000}{T} \text{ pet. cal. } (T \text{ temp. abs.})$$

Soit c la concentration de H, c' celle de OH ; celle de l'eau (corps condensé) est nulle ; on a en outre : $\alpha = \alpha' = 1$.
L'équation de l'équilibre chimique est donc :

$$cc' = K$$

Or : $c = c' = x$ concentration de l'eau à la température T ;
d'où l'équation ; $x^2 = K$.

Cherchons comment x varie avec la température. La loi de Van't Hoff (p. 78) donne : $\frac{1}{K}\frac{dK}{dt} = \frac{q}{ART^2}$

Différentions l'équation précédente :

$$2x\frac{dx}{dt} = \frac{dK}{dt} \qquad \frac{1}{K}\cdot\frac{dK}{dt} = \frac{2}{x}\cdot\frac{dx}{dt}.$$

Or : $AR = 1,98$ (p. 80) ; $q = \frac{4045000}{T}$

$$\frac{1}{x}\cdot\frac{dx}{dt} = \frac{4045000}{2\times 1,98 \cdot T^3} = \frac{1,024.700}{T^3} \quad 1021465$$

D'après cette formule, la concentration augmente rapidement avec la température, c.à.d. que la dissociation de l'eau croît ; cela est conforme à l'expérience, qui montre que la conductibilité croît avec la température.

Pour calculer la conductibilité de l'eau pure, il faut connaître la conductibilité moléculaire des ions H et OH. Kohlrausch et Heydweiller l'ont calculée de la manière suivante :
Ils ont étudié les 3 électrolytes KCl, KOH et HCl. La conductibilité moléculaire du premier est (p. 70) :

$$\lambda_{KCl} = u_K + v_{Cl}$$

et le nombre de transport (connu) du cation K est :

$$n = \frac{u_K}{u_K + v_{Cl}} = \frac{u_K}{\lambda_{KCl}}$$

il est ~~invariable~~ sensiblement ~~avec~~ quand la température varie. En mesurant λ_{KCl} à diverses températures, on peut déterminer u_K et par suite v_{Cl} pour ces mêmes températures, puisque leur rapport ~~est~~ constant.
D'autre part, on mesure la conductibilité moléculaire de KOH :

$$\lambda_{KOH} = u_K + v_{OH}$$

connaissant u_K, on en déduit v_{OH} ; et connaissant la loi de variation de λ_{KOH} et de u_K avec la température, on détermine celle de v_{OH}.
De même, on mesure la conductibilité moléculaire de HCl :

$$\lambda_{HCl} = u_H + v_{Cl}$$

connaissant λ_{HCl} et v_{Cl} à diverses températures, on en déduit les valeurs de u_H aux mêmes températures.
On a trouvé ainsi les lois empiriques de variation de u_H et v_{OH} :

$$u = 208 + 4{,}5\,t \qquad v = 111 + 3\,t$$

On a évidemment à 0° : $u_0 = 208$, $v_0 = 111$.
Or, k étant la conductibilité spécifique de l'eau pure, x le nombre d'ions-grammes libres contenus dans 1 litre, on sait que la conductibilité moléculaire est : $\lambda = \frac{10^7 k}{x}$ (p. 57), d'où :

$$\frac{10^7 k}{x} = u + v = 319 + 7{,}5\,t$$

Prenons les logarithmes, puis leurs dérivées :

$$\frac{1}{k} \cdot \frac{dk}{dt} = \frac{1}{x} \cdot \frac{dx}{dt} + \frac{7{,}5}{319 + 7{,}5\,t}$$

ou (v. p. 83) :

$$\frac{1}{k} \cdot \frac{dk}{dt} = \frac{1024700}{(273 + t)^3} + \frac{7{,}5}{319 + 7{,}5\,t}$$

Kohlrausch ayant étudié de l'eau à peu près pure a mesuré sa conductibilité spécifique : $K = k + k'$ d'après le lemme précédent, k' étant la conductibilité spécifique des impuretés. ~~Celles-ci étant~~ On suppose que celles-ci sont des sels, dont la conductibilité varie environ de $\frac{21}{1000}$ ~~avec~~ pour 1° (~~à partir de 0°~~ ; ~~$\frac{26}{1000}$~~ à 18° : v. p. 73) D'où

$$\frac{dk'}{dt} = 0{,}021\,k' = 0{,}021\,(K - k)$$

Or on a : $\frac{dK}{dt} = \frac{dk}{dt} + \frac{dk'}{dt}$

On peut ~~calculer~~ exprimer $\frac{dk}{dt}$ en fonction de k (inconnue) au moyen de la formule précédemment trouvée ; on a, pour $t = 18°$:

$$\frac{1}{k} \cdot \frac{dk}{dt} = 0{,}0581 \qquad \frac{dk}{dt} = 0{,}0581\,k$$

Substituons :

$$\frac{dK}{dt} = 0{,}0581\,k + 0{,}021\,(K - k)$$

On connaît la valeur de K et de $\frac{dK}{dt}$ à 18°:

$$K_{18} = 10^{-10} \times 0,0415 \qquad \frac{dK}{dt} = 10^{-10} \times 0,00221$$

On en déduit la ~~valeur~~ conductibilité de l'eau pure à 18°:

$$k_{18} = 10^{-10} \times 0,0361.$$

11e leçon.

Ce résultat est évidemment conjectural, car il repose sur plusieurs hypothèses: on a supposé que la chaleur de combinaison de H et OH est la chaleur de combinaison d'un acide fort et d'une base forte: mais c'est là une simple conséquence nécessaire de l'hypothèse des ions (p. 82.)
On a en outre admis que la loi de l'équilibre chimique des gaz s'applique aussi aux ions (p. 76.) Ces hypothèses ne sont pas plus arbitraires que toutes celles sur lesquelles est édifiée la Science moderne, et comme elles, elle sera vérifiée, comme on dit, par ses conséquences (si tant est que ~~les~~ conséquences puissent jamais vérifier un principe.)
On a admis encore que les impuretés de l'eau sont analogues aux sels, car dans la loi de variation de leur conductibilité:

$$k'_t = k'_{18}\left[1 + 0,021(t-18)\right]$$

on a introduit un coefficient 0,021 voisin de 0,025 (v. p. 73.)
Pour que la vérification soit plus complète, on va calculer séparément k et k' à diverses températures, en les ajoutant,

on devra retrouver les valeurs, mesurées directement par Kohlrausch, de la conductibilité spécifique de l'eau impure aux mêmes températures.

Dans l'équation différentielle que nous avons employée :

$$\frac{1}{k} \cdot \frac{dk}{dt} = \frac{1024700}{(273+t)^3} + \frac{7,5}{319+7,5t}$$

le 2e terme, on l'a vu, provient de l'accroissement de vitesse des ions avec la température ; le 1er doit provenir de l'augmentation du nombre d'ions : c'est ce dernier qui explique que la conductibilité de l'eau croisse si rapidement avec la température. Intégrons en multipliant k par 10^{10} :

$$L.\,10^{10}k = -\frac{1024700}{2(273+t)^2} + L.(319+7,5t) + C^{te}$$

Passons aux logarithmes vulgaires au moyen de la formule :

$$\log A = 0,4343\, L\, A :$$

$$\log.10^{10}k = -\frac{1024700 \times 0,4343}{2(273+t)^2} + \log(319+7,5t) + C^{te}$$

Pour déterminer la constante d'intégration, puisque nous connaissons k_{18}, faisons : $t = 18$: on trouve la valeur :

0,03373

L'équation détermine alors complètement k en fonction de t :

$$\log.10^{10}k = -\frac{222500}{(273+t)^2} + \log(319+7,5t) + \log 0,03373$$

On peut maintenant, au moyen de cette équation, calculer k à n'importe quelle température (Voir le tableau, p. 88.)

Pour calculer les valeurs correspondantes de k', on calcule d'abord : $k'_{18} = K_{18} - k_{18} = \frac{0,0415 - 0,0361}{10^{10}} = \frac{0,0054}{10^{10}}$

Puis on calcule k' en fonction de t, connaissant k'_{18}, par la formule : $k' = k'_{18}\left[1 + 0{,}021(t-18)\right]$

Si l'on ajoute les valeurs correspondantes de k et de k', on aura les valeurs de K conformes à la théorie, et on les comparera aux valeurs de K observées par Kohlrausch, qui sont consignées dans le tableau suivant :

Températures	$10^{10}k$	$10^{10}k'$	$10^{10}K$ calculé	$10^{10}K$ observé
$-2°$	0,0096	0,0032	0,0128	0,0132
0°	0,0111	0,0034	0,0145	0,0149
$+2°$	0,0129	0,0036	0,0165	0,0169
4°	0,0148	0,0038	0,0186	0,0190
10°	0,0221	0,0045	0,0266	0,0270
18°	0,0361	0,0054	0,0415	0,0415
26°	0,0562	0,0063	0,0625	0,0630
34°	0,0843	0,0072	0,0915	0,0905
42°	0,122	0,008	0,130	0,129
50°	0,172	0,009	0,181	0,178

(Les nombres soulignés ne comptent pas dans la vérification, puisqu'ils ont été obtenus par expérience et ont servi à calculer les autres.) C'est, comme on voit, une vérification excellente, étant donné l'énorme variation des valeurs avec la température. C'est, à bon vent, une confirmation des hypothèses invoquées.

Revenons à la conductibilité équivalente ou moléculaire. Pourquoi tend-elle vers une limite finie quand la dilution croît indéfiniment, ou quand la concentration tend vers 0 ?

En effet, k_1 étant la conductibilité spécifique de l'électrolyte, la conductibilité moléculaire est : $\lambda = \frac{10^7 k_1}{N_1}$

Or si N_1 tend vers 0, k_1 tend vers K, conductibilité de l'eau pure (à peu près) (donnée par l'expérience) qui n'est pas nulle : donc λ deviendrait infinie (en supposant l'électrolyte dissous dans de l'eau pure)

Cela prouve que (dans le cas d'un sel) il ne faut pas prendre $k_1 = K$ pour une dilution infinie, mais :

$$k_1 = K - k, \quad (\text{d'où : } \lim k_1 = 0.)$$

k étant la conductibilité de l'eau chimiquement pure.

Dans le cas d'un acide ou d'une base, la correction est plus compliquée, à cause de la présence d'ions semblables à ceux de l'eau. En effet, quand un acide ou une base est dilué dans l'eau pure, la conductibilité propre de celle-ci est moindre que si elle était pure, et elle varie avec la concentration.

Supposons que l'eau pure ait une concentration $\underline{a}$ en ions H et OH (nombre d'équivalents-grammes contenus dans 1 litre). Ajoutons-y de l'acide chlorhydrique, à la concentration c_1 (ou N_1.) La concentration des ions de l'eau ne reste pas $\underline{a}$ (comme dans le cas d'un sel) parce qu'il y a un ion commun : H ; elle devient $\underline{x}$. La concentration des ions OH est donc $\underline{x}$, et celle

des ions H est (c_1+x). En vertu de la loi de l'équilibre chimique, on doit avoir :

$$(c_1+x)x = C^{te} = a^2$$

On voit que x est nécessairement plus petit que a, à cause de l'action de masse de H. En résolvant cette équation on aurait x en fonction de c_1 (arbitraire). Or la conductibilité spécifique de l'eau pure à 18° est : $(\lambda = u_H + v_{OH})$

$$10^7 k = \lambda a = 455\,a$$

Celle de l'eau mélangée d'acide chlorhydrique sera :

$$10^7 \chi = 455\,x$$

et comme :

$x < a$, on a : $\chi < k$.

Ainsi pour avoir k_1 (conductibilité propre de l'acide), il ne faudra pas prendre $K - k$, mais bien $K - \chi$. (K étant la conductibilité spécifique du mélange, observable directement.) La correction est très faible ~~et pratiquement~~ négligeable, mais elle a de l'importance ~~aux~~ pour les très grandes dilutions.

Problème. Trouver la vitesse absolue des ions dans la couche moyenne (homogène) d'un électrolyte très dilué, pour une chute de potentiel de 1 volt par centimètre. $\left(\frac{\Delta}{l} = 1\right)$. On a déjà trouvé la formule (p. 70) :

$$U_1 + V_1 = \frac{10630}{96540} \cdot \frac{10^3 k}{N_1} = \frac{106300}{96540} \cdot \frac{10^7 k}{10^5 \cdot N_1}$$

Or, pour une très grande dilution :

$$\frac{10^7 k}{N_1} = \lambda_\infty . \qquad \frac{106300}{96540} = 1{,}102 . \text{ (p. 20)}$$

Donc: $V_1 + V_1 = \frac{1,102}{10^5} \lambda_\infty$ or: $\lambda = u + v$ (p. 70).

$V_1 = \frac{1,102}{10^5} u$, $V_1 = \frac{1,102}{10^5} v$.

On connaît les valeurs de u et de v à 18° (p. 72); on peut donc calculer les vitesses absolues des ions V_1 et V_1 (en $\frac{\text{centimètres}}{\text{secondes}}$). On trouve les nombres suivants:

V_1 de K:	0,00066	V_1 de Cl:	0,00069
NH^4:	0,00066	I:	0,00069
Na:	0,00045	NO^3:	0,00064
Li:	0,00036	ClO^3:	0,00057
Ag:	0,00057	$C^2H^3O^2$:	0,00036
H:	0,00320	OH:	0,00181

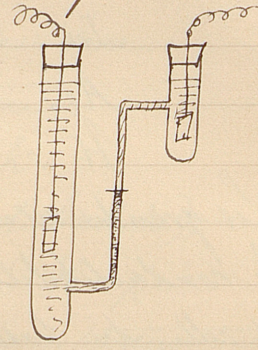
Les grandes vitesses des ions H et OH expliquent pourquoi la conductibilité moléculaire des acides est environ triple, et celle des bases double de celle des sels (p. 69).

12e leçon

Oliver Lodge et Dampier Whetham ont vérifié ces résultats théoriques en mesurant directement la vitesse des ions, ce qui a donné une nouvelle confirmation de la théorie des ions.

Voici le principe des expériences de Whetham: On fait passer le courant dans deux électrolytes juxtaposés qui ont un ion commun; quant aux ions non communs, l'un est coloré, et l'autre incolore. Par exemple, si dans un tube vertical on met

du chlorure de cuivre ($CuCl^2$) bleu à cause du cation Cu, puis au-dessus du chlorure d'ammonium (NH^4Cl) incolore (le cation NH^4 et l'anion commun Cl sont incolores), la surface de séparation se déplace dans le sens du courant, parce que l'ion Cu est positif. Si au contraire les électrolytes ont le cation commun (comme le carbonate de potasse (K^2CO^3) et le bichromate de potasse ($K^2Cr^2O^7$) coloré par l'anion bichromique (Cr^2O^7), la surface de séparation se meut en sens inverse du courant.



L'appareil de Whetham se compose de 2 tubes, contenant chacun un des électrolytes, reliés par un tube vertical plus fin où se trouve la surface de séparation, dont on relève la position d'heure en heure au moyen du cathétomètre. Les deux électrolytes sont choisis de densité peu différente, le plus léger au-dessus du plus lourd.

Pour calculer U, au moyen de V mesuré directement, il faut savoir quelle force agit sur les ions situés dans la surface de séparation, c.à d. quelle est la chute de potentiel par centimètre : pour cela il faut faire des hypothèses. Et d'abord, y a-t-il une surface de séparation ? Les expériences de diffusion nous apprennent que, dès que 2 liquides sont en contact, des particules de l'un passent ~~pa~~ dans l'autre

et s'y répandent aussitôt à des distances énormes, en très petit nombre, il est vrai. Or Whetham a constaté que la surface de séparation reste nette, et qu'il n'y a pas dégradation sensible de couleur. Pour interpréter cela par une hypothèse psycho-physique, il faut dire que la section σ où se trouve le minimum perceptible d'ion-cuivre (bleu) est très voisine de la section S où la solution de chlorure de cuivre commence à être uniforme (de concentration et de couleur), de sorte que les deux sections sont indiscernables à l'œil et ne forment en apparence qu'une surface.

Or, en supposant qu'on pût plonger un fil de platine dans la ~~surface~~ section S, et un autre à l centimètres plus bas, si l'on ~~trouvait~~ mesurait à l'électromètre la différence de potentiel $\psi_1 - \psi_2$ entre ces 2 fils, la chute de potentiel par centimètre serait:

$$\frac{\psi_1 - \psi_2}{l},$$

et l'on aurait en conséquence:

$$V = V_1 \frac{\psi_1 - \psi_2}{l}.$$

Cela suppose que la chute de potentiel entre les 2 électrolytes, dans la surface de séparation, c à d dans la couche très mince où ils se mélangent, est la même que dans la couche homogène de chlorure de cuivre, de concentration et de couleur uniformes.

Pratiquement, on ~~mesure~~ évalue la chute de potentiel en mesurant au galvanomètre l'intensité constante I du courant. Soit R la résis-

tance ~~du circuit~~ de l'électrolyte entre les 2 points dont on veut avoir la différence de potentiel : on a : $\psi_1 - \psi_2 = RI$.

Mais cette formule (loi d'Ohm) n'est valable que pour un conducteur (liquide ou solide) homogène.

Soit s la section du tube, l la longueur de la tranche d'électrolyte considérée, k sa conductibilité spécifique.

$$R = \rho \frac{l}{s} \qquad \rho = \frac{1}{10630 k} \qquad R = \frac{l}{10630 ks}$$

d'où :

$$\psi_1 - \psi_2 = \frac{Il}{10630 ks} \qquad \frac{\psi_1 - \psi_2}{l} = \frac{I}{10630 ks}$$

et finalement :

$$V = V_1 \frac{I}{10630 ks},$$

d'où l'on tire V_1 en fonction de V.

Or I étant constante, V devrait être constante. Ce n'est pas ce qui a lieu. Whetham a trouvé, avec une dissolution au 10e normal (1 éq. gr. pour 10 litres) les vitesses :

$V_{cu} = 1^{cm},70$	dans la 1e heure		
$1,60$	— 2e —	moyenne : 1,57.	
$1,53$	— 3e —		
$1,43$	— 4e —		

En renversant le courant, avec la même force électromotrice, il a trouvé :

$1,45$	dans la 1e heure	
$1,65$	— 2e —	moyenne : 1,60.
$1,70$	— 3e —	

Pour cela, il a eu soin de donner aux 2 électrolytes (disons dans l'eau ammoniacale) la même conductibilité spécifique, sans quoi les vitesses n'auraient plus été du tout voisines. Il semble avoir tenu à obtenir la même vitesse moyenne ; mais cela n'était nullement nécessaire car, théoriquement, l'intensité du courant inverse ne peut pas être la même que celle du courant direct. En effet, les électrodes doivent avoir une force électromotrice totale de polarisation p dans un cas et p' dans l'autre ; de plus, la surface de séparation des électrolytes est le siège d'une force électromotrice de sens constant e. Donc en employant la même force électromotrice E à produire le courant dans les deux sens, on a pour les intensités :

$$E - p + e = RI$$

$$E - p' - e = RI'$$

et par conséquent $I \gtrless I'$, lors même que $p = p'$. Tout ce qu'on peut affirmer, c'est que si E est très forte, elle l'emporte de beaucoup sur e, p, p', de sorte que I et I' doivent être sensiblement égales.

De la valeur moyenne de V Whetham a déduit :

$$V_1 = 0{,}000309 \text{ (pour le cuivre)}$$

Kohlrausch avait trouvé : $0{,}00031$

Cette concordance est trop belle pour être exacte, étant données

les hypothèses approximatives qu'on a faites: on a supposé notamment que la force qui sollicite les ions situés à la surface de séparation est celle qui est due à la chute de potentiel $\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\ell}$. Or, non seulement cette chute de potentiel n'est pas exactement celle qui règne dans la surface de séparation, mais outre la force électrique les ions sont soumis à une force osmotique provenant du manque d'homogénéité de la couche mitoyenne. Pour toutes ces raisons, une concordance moins exacte aurait été aussi satisfaisante et probante: il suffisait que les deux valeurs trouvées fussent du même ordre de grandeur.

Whetham a trouvé également pour la vitesse de l'ion-chlore une concordance merveilleuse, mais qui ne signifie rien parce qu'il a mal interprété ses expériences.

Il a trouvé pour l'ion bichromique (Cr^2O^7) la vitesse:

$$V_1 = 0{,}000475.$$

Or on peut calculer cette vitesse, connaissant la conductibilité moléculaire λ du bichromate de potasse (Lenz) et le nombre de transport $\underline{n}$ du potassium (Hittorf). On a:

$$v = (1-n)\lambda \qquad V_1 = \frac{1{,}102}{10^5}\, v$$

On trouve ainsi: $(n = 0{,}498)$

$$V_1 = 0{,}000473,$$

ce qui est encore une concordance remarquable.

Nous n'avons considéré jusqu'ici que des électrolytes binaires monovalents. Si l'on étudiait les autres en des solutions très diluées, on devrait retrouver les mêmes conductibilités moléculaires pour les ions déjà étudiés dans les électrolytes monovalents. Or cela n'a pas lieu.

Prenons par exemple le sulfate de potasse, sel ternaire et bivalent ($K^2 = SO^4$.) La conductibilité équivalente est :

$$\lambda = \frac{10^7 k}{N_1} \qquad (v. p. 57.)$$

l'équivalent étant la molécule divisée par le nombre de valences : $\frac{1}{2} K^2SO^4$.

Soit n le nombre de transport de K dans cet électrolyte.

$$u = n\lambda \qquad v = (1-n)\lambda$$

Les nombres u et v ainsi obtenus ne coïncident pas avec ceux qu'on a trouvés pour les mêmes ions dans les électrolytes monovalents.

En étudiant les carbonates et les sulfates des métaux monovalents, Kohlrausch a trouvé des résultats qui concordent entre eux, mais non pas avec ~~ceux que fourni~~ les précédents.

u de K	: 40		v de $\frac{1}{2} SO^4$	: 40.
Na	: 22		$\frac{1}{2} CO^3$	: 36.
Li	: 11			
Ag	: 32			
H	: 166			

(cf. p. 72.)

Ce défaut de concordance n'est pas un vice rédhibitoire de la théorie des ions. Les nombres de transport des électrolytes non binaires et non monovalents varient beaucoup avec la dilution : or on n'a pas dépassé la concentration de $\frac{3}{100}$ normal. On n'a donc peut-être pas atteint les valeurs-limites des nombres de transport, qui sont celles qu'on doit employer.

Autre méthode : On part des valeurs des u et des v déjà connus pour les ions monovalents, et, connaissant la conductibilité équivalente λ des autres électrolytes, on en déduit par soustraction les ~~autres~~ u et les v des autres ions (non monovalents.) Par exemple, connaissant u_K et $\lambda_{K^2SO^4}$, on en tire v_{SO^4}, et on calcule les nombres de transport correspondants :

$$n = \frac{u}{\lambda} \qquad n' = 1 - n = \frac{v}{\lambda}.$$

Mais alors on ne retrouve pas les nombres de transport ~~trouvés~~ obtenus expérimentalement par Hittorf.

Arrhenius et Ostwald n'ont pas tenu compte du frottement des ions variable avec la concentration, et n'ont pas examiné l'hypothèse que les nombres de transport puissent être différents suivant la dilution. Ils ont admis ~~que les~~ qu'aux grandes dilutions les électrolytes binaires monovalents sont complètement dissociés, mais non les autres.

Il faudrait tenir compte pour ceux-ci du coefficient de dissociation ($\alpha < 1$) et il en résulterait que les valeurs de $\underline{u}$ et de $\underline{v}$ sont plus petites dans les derniers : on a en effet :

$$96540\,(V_1 + V_1)\,\frac{\alpha N_1}{10^3}\,S = I = 10630\,kS \qquad (p. 20)$$

d'où l'on tire :

$$\lambda = \frac{10^7 k}{N_1} = \alpha\,\frac{96540}{10630}\,10^4 (V_1 + V_1) = \alpha (u + v)$$

Or on avait posé auparavant : $\lambda = u' + v'$

u' et v' étant les fausses valeurs de u et v : on voit que

$$u' = \alpha u \qquad v' = \alpha v$$

c'est pourquoi $\underline{u'}$ et $\underline{v'}$ sont plus petites que $\underline{u}$ et $\underline{v}$.

De la diffusion.

La théorie des ions a permis d'établir un rapport inattendu entre l'électrolyse et la diffusion. Walter Nernst en a déduit des relations qui ont été parfaitement confirmées par l'expérience.

Nous avons établi la relation entre la vitesse d'un ion et la force qui le sollicite, dans le cas où cette force est la seule force électrique, et où l'ion se trouve dans la couche homogène. Nous avons obtenu les formules (p. 24) :

$$F = RV \qquad F' = R'V$$

F et F' étant les forces (en dynes) qui s'exercent sur un équivalent-gramme de cation ou d'anion, R et R'

leurs coefficients de frottement respectifs. Pour calculer ceux-ci, on prend des électrolytes assez dilués pour qu'ils soient complètement dissociés en leurs ions. Supposons que l'électrolyte soit homogène, de sorte que la seule force qui agisse sur les ions soit la force électrique qui est par équivalent-gramme de 96540. 10^7 dynes (p. 10) pour une chute de potentiel de 1 volt par centimètre.

D'autre part: $$U_1 = \frac{1,102}{10^5}\,u.$$

L'équation devient (quand $\frac{A}{\ell} = 1$):

$$96540 \cdot 10^7 = R\,\frac{1,102}{10^5}\,u$$

d'où: $$\frac{1}{R} = \frac{1,102}{96540}\,10^{-12}\cdot u$$

On a donc, dans le cas général, les équations $\left[U = \frac{F}{R}\right]$:

$$U = \frac{1,102}{96540}\,F u \cdot 10^{-12} \qquad V = \frac{1,102}{96540}\,F' v \cdot 10^{-12}$$

Il s'agit maintenant d'évaluer les forces complexes F, F'. Prenons pour origine le milieu du fond de la cuve, et menons Ox dans le sens du courant, c.à.d. vers la cathode. Dans la section d'abscisse x, près de la cathode considérons un cation: il est poussé vers la cathode par la force électrique F_e et par la force osmotique F_o: donc:

$$F = F_e + F_o$$

Dans la même section, un anion est poussé vers l'anode par la même force électrique F_e, et retenu vers la cathode

par une autre force osmotique F'_0 : on a donc (algébriqt):

$$F'' = -F_e + F'_0.$$

Nous allons évaluer les 3 forces F_e, F_0, F'_0 (c'est Nernst qui a eu le mérite de calculer les forces osmotiques.)

Soit φ le potentiel électrostatique en un point de l'électrolyte (évalué en volts.) Cette quantité ne peut être mesurée directement par l'électromètre. C'est la somme: $\Sigma \frac{m}{r}$, m étant une des charges électriques répandues dans tout l'électrolyte, et r sa distance au point considéré. Le potentiel va en diminuant de l'anode à la cathode: il est fonction de x et du temps. La force électrique est $-\frac{d\varphi}{dx}$, donc positive (dirigée vers la cathode): c'est celle qui s'exerce sur l'unité électrostatique de électricité positive. Or la charge d'un ion-gramme est 96540 coulombs; donc la force qui le sollicite est, en dynes:

$$F_e = -96540 . 10^7 \frac{d\varphi}{dx}$$

13e leçon

Rappelons la définition d'un équivalent-gramme: soit par exemple Al^2Cl^6; le nombre de valences échangées est 6. La molécule-gramme pèse: $(2 \times 27 + 6 \times 35,5)$ grammes. L'équivalent-gramme est le 6e de la molécule-gramme. Ainsi un ~~cation~~ équivalent-gramme du cation Al pèse $\frac{2 \times 27}{6}$ ou $\frac{27}{3}$, et un équivalent-gramme d'anion Cl pèse 35,5.

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

Pour évaluer la force osmotique on s'appuie sur l'analogie déjà invoquée (p. 76) de toutes les substances très diluées. On va donc appliquer aux dissolutions étendues la loi de la diffusion des gaz, découverte par Stefan :

Lorsque plusieurs gaz forment un mélange non homogène, ils se diffusent l'un dans l'autre, et la force qui pousse les particules de chacun d'eux est la même que s'il était seul, avec la même distribution. Les autres gaz ne modifient pas cette force, mais ils y opposent seulement des frottements.

Considérons un tuyau contenant plusieurs gaz dont la concentration (et la pression) ~~sont~~ est uniforme dans chaque section droite, mais varie d'une section à l'autre. Supprimons par la pensée tous les gaz sauf un ; soit p la pression partielle dans chaque section et supposons qu'il la conserve. Prenons l'axe du tuyau pour axe des x : une couche infiniment mince d'abscisse $\underline{x}$ et d'épaisseur dx est soumise, dans le sens des x croissants, à la force p par unité de surface donc à la force totale ps, s étant la section. Dans ~~l'autre sens~~ sens opposé (sur l'autre face), elle est soumise à la force $-(p+dp)s$, contraire à la précédente. Comme p est fonction de x et de $\underline{t}$, $\quad dp = \frac{\partial p}{\partial x}dx$.

La résultante est la force $-s\,dp = -s\,dx\,\frac{\partial p}{\partial x}$.

Or : $s\,dx = v$ volume de la couche infiniment mince ; elle est donc sollicitée par la force : $-v\,\frac{dp}{dx}$.

D'après la loi de Stefan, la force est la même quand le gaz se trouve mélangé à d'autres ; seulement, le frottement des autres gaz retarde l'établissement de l'équilibre et de l'homogénéité du mélange.

Transportons cette loi aux ~~gaz~~ dissolutions. Pour cela, remplaçons la pression p du gaz par sa concentration moléculaire c (nombre de molécules-grammes contenus dans un centimètre cube de la couche infiniment mince). La pression est liée à la concentration par les lois de Mariotte et de Gay Lussac : $p = RTc$.

Calculons R, constante des gaz parfaits, pour ~~la~~ une molécule-gramme à la température de la glace fondante : $T = 273$, et ~~pour~~ à la pression atmosphérique : 1033,3 en centimètres d'eau, c.à.d. 1033,3 grammes-poids ou $1033,3 \times 981$ dynes par centimètre carré.

Evaluons c : 1 molécule-gramme de gaz occupe à 0° et 760 mm 22,35 litres (Nernst) ou 22350 centim. cubes. donc : $c = \frac{1}{22350}$. Ecrivons l'équation :

$$1033,3 \times 981 = R \times 273 \times \frac{1}{22350}$$

d'où :

$$R = \frac{1033,3 \times 981 \times 22350}{273} = \frac{2265 \times 10^7}{273}$$

La formule des gaz parfaits devient :

$$p = 2265 \times 10^7 \frac{T}{273} c$$

et par suite la force qui pousse la tranche gazeuse de volume v est :

$$-v \cdot 2265 \times 10^7 \frac{T}{273} \cdot \frac{dc}{dx}$$

c étant, comme p, fonction de x et de t. En vertu de l'hypothèse que les ions très dilués se comportent comme des gaz, c'est aussi la force qui sollicite les ions qui occupent la tranche d'abscisse x, d'épaisseur dx et de volume v. Le signe $-$ montre que cette force agit dans le sens où $\underline{c}$ décroît.

Nous pouvons calculer maintenant la force osmotique qui sollicite les ions. Pour cela, il faut définir la concentration d'un ion. La concentration moléculaire N de l'électrolyte est le nombre de molécules-grammes contenues dans un centimètre cube de la couche considérée. Soit $\underline{c}$ sa concentration équivalente dans la même couche ; ν le nombre des valences qui relient l'anion au cation ; comme 1 molécule-gramme contient ν équivalents-grammes on a :

$$c = \nu N.$$

(Au point de vue électrique ν est le nombre de fois 96540 coulombs que met en liberté la décomposition d'une molécule.)

Supposons qu'une molécule en se décomposant donne naissance à j cations et à j' anions (tous de même espèce) N molé

cules donneront naissance à Nj cations et à Nj' anions ; donc 1 centimètre cube de dissolution contiendra

$$\frac{j}{\nu}c \quad \text{cations} \quad \text{et} \quad \frac{j'}{\nu}c \quad \text{anions}$$

(Remarque : $\frac{\nu}{j}$ est la valence d'un cation, $\frac{\nu}{j'}$ est la valence d'un anion. Exemple : Al^2Cl^6 ; $\nu = 6$, $j = 2$, $j' = 6$.)

Dans la formule de la force osmotique il faut remplacer la concentration c du gaz par la concentration du cation : $\frac{j}{\nu}c$, et par celle de l'anion : $\frac{j'}{\nu}c$ (dans la tranche x) ; d'autre part, le volume v occupé par 1 équivalent-gramme de l'électrolyte (et par suite de chaque ion) est égal à $\frac{1}{c}$: donc les forces osmotiques qui agissent respectivement sur 1 équivalent-gramme de cation et d'anion sont :

$$F_o' = -2265 \times 10^7 \frac{T}{273} \cdot \frac{j}{\nu} \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$F_o'' = -2265 \times 10^7 \frac{T}{273} \cdot \frac{j'}{\nu} \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

Portons les valeurs de F_e, F_o', F_o'' dans les expressions de U et V :

(p. 100) : $$U = \frac{1{,}102}{96540} 10^{-12} u \left[-96540 \cdot 10^7 \frac{\partial \varphi}{\partial x} - 2265 \cdot 10^7 \frac{T}{273} \cdot \frac{j}{\nu} \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right]$$

ou : $$U = 1{,}102 \times 10^{-5} u \left[-\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{2265}{96540} \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{j}{\nu} \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right]$$

Posons pour abréger : $$\varepsilon = \frac{2265}{96540} \cdot \frac{T}{273},$$

$$U = \frac{1{,}102}{10^5} u \left[-\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\varepsilon}{c} \cdot \frac{j}{\nu} \times \frac{\partial c}{\partial x} \right]$$

$$V = \frac{1{,}102}{10^5} v \left[+\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\varepsilon}{c} \cdot \frac{j'}{\nu} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right]$$

Les formules générales sont très-importantes : elles permettent de résoudre tous les problèmes de l'électrolyse.

On remarquera que les forces y sont comptées algébriquement, de sorte qu'on a la valeur algébrique de U et V, tandis que jusqu'ici l'on n'a considéré que leur valeur absolue. Partout où nous avons écrit $(U+V)$, il faut lire $|U|+|V|$, c.à.d. $(U-V)$, où $U>0$, $V<0$. La formule de l'intensité du courant (constante dans toutes les tranches) doit donc s'écrire à présent (p. 20):

$$i = 96540\, cs(U-V)$$

Nernst a employé les formules précédentes à calculer le coefficient de diffusion spontanée de divers électrolytes. Il a trouvé une relation curieuse entre ce coefficient et les conductibilités équivalentes $\underline{u}$ et $\underline{v}$ des ions (déduites des données de l'expérience, qui sont λ et $\underline{n}$ [v. p. 70-72].)

Lorsqu'un électrolyte se diffuse spontanément dans l'eau pure, sans qu'aucun courant ne passe, $i=0$; donc:

$$U = V.$$

D'ailleurs, puisque l'électrolyte ne se décompose pas, les anions et les cations ont nécessairement la même vitesse. L'égalité précédente donne l'équation:

$$-u\frac{\partial\varphi}{\partial x} - u\frac{\varepsilon}{c}\cdot\frac{j}{V}\cdot\frac{\partial c}{\partial x} = +v\frac{\partial\varphi}{\partial x} - v\frac{\varepsilon}{c}\cdot\frac{j'}{V}\cdot\frac{\partial c}{\partial x}.$$

d'où l'on tire la force électrique qui règne à un instant

donné dans une tranche déterminée de la dissolution :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\varepsilon \frac{\frac{j}{v}u - \frac{j'}{v}v}{u+v} \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial c}{\partial x}.$$

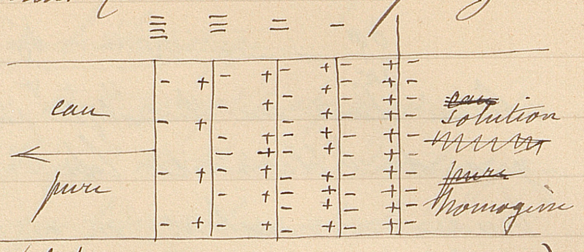
Ainsi dans un électrolyte qui se diffuse spontanément, il y a de l'électricité libre. Par exemple, ~~pour~~ pour un électrolyte binaire monovalent, on a : $\frac{j}{v} = 1$, $\frac{j''}{v} = 1$, et la formule de la force électrique se simplifie :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{u-v}{u+v} \cdot \frac{\varepsilon}{c} \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

Si : $u > v$, la force est positive dans le sens des c décroissants ; si $u < v$, elle est négative dans le même sens. Ainsi, quand on va dans le sens de la concentration décroissante (c.à.d de la dilution), on trouve de l'électricité positive dans le 1er cas, négative dans le 2e.

Il est facile de se rendre compte de ce phénomène. Soit une dissolution homogène d'un électrolyte séparée d'une colonne d'eau pure par une cloison, qu'on supprime brusquement. Les ions, étant libres par hypothèse, se diffusent avec leur vitesse propre. Si la vitesse des cations est plus grande que celle des anions ($u > v$), ils se précipitent en avant, et forment une couche chargée d'électricité positive ; mais ils sont aussitôt retenus par les anions chargés d'électricité négative, et en retour les entraînent en avant. Chaque couche de l'électrolyte se dédouble ainsi, les cations se massant en avant, les anions en arrière. Il en résulte que l'électricité

positive libre s'accumule en avant (du côté de l'eau pure)
En effet, la concentration de la 2e couche étant supérieure à celle de la 1re, les cations de la 2e sont plus nombreux que les anions de la 1re, de sorte que la tranche qui les contient a un excès d'électricité positive. Cet excès va en diminuant de couche en couche, car on arrive à des couches de concentration uniforme, dont l'électricité est neutre. (Remarque: C'est appliquer aux ions l'hypothèse de Coulomb sur la constitution des aimants et des diélectriques.)



(la figure correspond au cas où $u < v$)

On peut calculer la quantité d'ions qui passent par seconde par 1 centimètre carré de la section: c étant la concentration dans la tranche considérée, la quantité de cation est cU, et la quantité d'anion cV ($= cU$) or:

$$cU = \frac{1,102}{10^5} u \left[\varepsilon \frac{\frac{j}{V} u - \frac{j'}{V} v}{u+v} \cdot \frac{dc}{dx} - \varepsilon \frac{j}{V} \cdot \frac{dc}{dx} \right]$$

$$= \frac{1,102}{10^5} \varepsilon u \left[\frac{-\left(\frac{j}{V} + \frac{j'}{V}\right) v}{u+v} \right] \frac{dc}{dx}$$

$$= -\frac{1,102}{10^5} \varepsilon \left(\frac{j}{V} + \frac{j'}{V}\right) \frac{uv}{u+v} \cdot \frac{dc}{dx}.$$

Imaginons un électrolyte se diffusant dans un tube vertical qui relie 2 réservoirs maintenus aux concentrations constantes

c_0 et c_1. Un régime permanent s'établit, théoriquement ~~au bout~~ après un temps infini, pratiquement au bout de quelques jours. La quantité d'électrolyte qui passe en 1 seconde par la section droite étant toujours la même, on a : $cV = C^{te}$, donc : $\frac{\partial c}{\partial x} = C^{te}$.

Intégrons : soit l la longueur du tube, x la distance de la tranche considérée au niveau du réservoir à c_0 ; on a :

$$c = c_0 + (c_1 - c_0)\frac{x}{l}.$$

Le coefficient de diffusion D à une température T est le nombre d'équivalents-grammes de l'électrolyte qui passent en un jour par 1 centimètre carré de section dans un tube où la chute de concentration est de 1 équivalent-gramme par centimètre de longueur ; c.à.d.

$$\frac{c_1 - c_0}{l} = -1. \qquad (c_1 < c_0.)$$

Par conséquent, dans ce cas : $\frac{\partial c}{\partial x} = -1.$

Comme il y a 86400 secondes dans un jour, on a :

$$D = 86400\, cV$$

Calculons D en rapportant à la température de 18° :

$$D = +1{,}102 \times 0{,}864 \times \frac{2265}{16540} \cdot \frac{291 + (t - 18)}{273} \times \frac{j + j'}{\nu} \times \frac{uv}{u + v}$$

Tous calculs faits, on trouve :

$$D = 0{,}0475\, \frac{j + j'}{2\nu} \times \frac{uv}{u + v}\left[1 + 0{,}0034(t - 18)\right]$$

Nernst n'a obtenu cette formule que dans le cas d'un électrolyte binaire monovalent, où : $\frac{j + j'}{2\nu} = 1.$

Cette relation est très remarquable, car elle unit le coefficient de diffusion D, absolument indépendant des phénomènes électriques, aux conductibilités équivalentes u et v des ions de l'électrolyte.

D étant en général mesuré à 0°, pour avoir sa valeur à 18°, il faut multiplier D_0 par le binôme

$$(1 + 0,024\, t)$$

pour les acides et les bases, et par le binôme

$$(1 + 0,026\, t)$$

pour les sels. En comparant la valeur déduite de l'expérience à la valeur calculée par la formule précédente, on trouve les résultats suivants :

D_{18}	HCl	HNO^3	KOH	$NaOH$	$NaCl$
observé :	2,30	2,22	1,85	1,40	1,11
calculé :	2,49	2,27	2,10	1,45	1,12

	$NaNO^3$	$NaCOOH$	$NaCH^3COO$	NH^4Cl	KNO^3
obs :	1,03	0,95	0,78	1,33	1,30
calc :	1,06	0,95	0,79	1,44	1,38

C'est là une vérification merveilleuse, étant données toutes les hypothèses et toutes les approximations impliquées dans le calcul de D, et d'autre part, la difficulté de mesurer exactement D, qui varie beaucoup avec la température.

14e leçon

Nous allons maintenant étudier la diffusion d'un électrolyte dans un autre, dans le cas particulier où un acide se diffuse dans un sel de même anion.

L'expérience montre qu'un acide se diffuse plus vite dans un sel que dans l'eau pure, et d'autant plus vite que le sel est plus conducteur. Ce fait était paradoxal et contraire aux idées courantes ; la théorie des ions l'a expliqué.

Arrhenius a étudié théoriquement et expérimentalement le cas de la diffusion de l'acide chlorhydrique dans le chlorure de sodium et dans le chlorure de potassium. On suppose que la concentration du sodium est la même dans le mélange que dans l'eau pure ; on admet, de plus, qu'elle reste la même dans toute la dissolution du commencement à la fin de l'expérience ; Elle est uniforme au commencement, et uniforme à la fin : il est donc probable qu'elle reste uniforme tout le temps ; mais cela n'est pas évident. Seulement on peut le prouver par un calcul dont nous nous dispenserons.

Soit $\underline{c}$ la concentration équivalente de HCl, $\underline{c'}$ celle de $NaCl$; celle du chlore sera $(c+c')$. On a d'ailleurs, dans chacun des 2 électrolytes : $j=1,\ j'=1,\ \nu=1$.

Appliquons les équations fondamentales (p. 105) aux cations H et Na, et à l'anion Cl :

$$cU = \frac{1,102}{10^5}\, u\left[-c\frac{\partial\varphi}{\partial x} - \varepsilon\frac{\partial c}{\partial x}\right]$$

$$c'U' = -\frac{1,102}{10^5}\, u'c'\frac{\partial\varphi}{\partial x} \qquad \left(c' \text{ ne dépendant pas de } x,\ \frac{\partial c'}{\partial x} = 0.\right)$$

$$(c+c')V = \frac{1,102}{10^5}\, v\left[(c+c')\frac{\partial\varphi}{\partial x} - \varepsilon\frac{\partial c}{\partial x}\right]$$

Or s'il n'y a pas de courant, c. à d. dans la diffusion spontanée, les anions ne se séparent pas des cations, de sorte qu'il en passe le même nombre par centimètre carré de section :

$$cU + c'U' = (c+c')V$$

On obtient ainsi une relation entre $\frac{\partial\varphi}{\partial x}$ et $\frac{\partial c}{\partial x}$:

$$-uc\frac{\partial\varphi}{\partial x} - \varepsilon u\frac{\partial c}{\partial x} - u'c'\frac{\partial\varphi}{\partial x} = v(c+c')\frac{\partial\varphi}{\partial x} - \varepsilon v\frac{\partial c}{\partial x}$$

ou :

$$\left[c(u+v) + c'(u'+v)\right]\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \varepsilon(v-u)\frac{\partial c}{\partial x}$$

Portons cette expression de $\frac{\partial\varphi}{\partial x}$ dans les équations de manière à l'éliminer ; la quantité de H qui passe par seconde par un centimètre carré de la section est :

$$cU = \frac{1,102}{10^5}\, u\left[\frac{\varepsilon c(u-v)}{c(u+v) + c'(u'+v)} - \varepsilon\right]\frac{\partial c}{\partial x}.$$

Pour en déduire le coefficient de diffusion D, il faut multiplier cU par 86400 et faire $\frac{\partial c}{\partial x} = -1$ (p. 109)

On trouve donc pour coefficient de diffusion de l'hydrogène :

$$D = \frac{1,102}{10^5} \times 86400\ \varepsilon u \left[1 - \frac{u-v}{u+v+\frac{c'}{c}(u'+v)} \right]$$

Comparons ce coefficient de diffusion (de HCl dans NaCl) au coefficient de diffusion dans l'eau pure, D_0. Pour ~~trouver~~ obtenir D_0, il suffit de faire dans D : $c'=0$: on trouve ainsi le rapport :

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1 - \frac{u-v}{u+v+\frac{c'}{c}(u'+v)}}{1 - \frac{u-v}{u+v}}$$

Cette formule concorde avec les résultats de l'expérience. En effet, on voit que D est plus grand que D_0, et d'autant plus grand que la conductibilité moléculaire ($\lambda = u'+v$) du chlorure où se fait la diffusion est plus grande. Par exemple, λ étant plus grande pour KCl que pour NaCl, la diffusion de HCl sera plus rapide dans KCl que dans NaCl. (v. p. 69)

Si le rapport $\frac{c'}{c}$ est infini (pratiquement très grand), on a simplement :
$$\frac{D}{D_0} = \frac{1}{1-\frac{u-v}{u+v}} = \frac{u+v}{2v}.$$
Or, pour HCl :

$$u_H > v_{Cl} \quad \text{(v. p. 72)} \quad \text{donc :} \quad D_\infty > D_0.$$

Ainsi l'on atteint la vitesse maxima de diffusion (D_∞) dans un chlorure très concentré, ce qui est paradoxal.

Voici les résultats numériques obtenus par Arrhenius, pour la température de 12°, en calculant D par la formule précédente :

$\frac{c'}{c} =$	0	0,2	1	2	5	10	∞
$D =$	2,09	2,58	2,96	3,52	4,44	5,07	6,17

On voit que D_∞ est environ le triple de D_0.

Voici maintenant la comparaison des résultats observés et calculés par Arrhenius pour la diffusion d'une dissolution de HCl à la concentration 1,04 dans des dissolutions :

1° de NaCl	à la concentration	0,67	— 0,1
	D observé	3,51	2,50
	D calculé	3,58	2,43
2° de KCl	à la concentration	0,75	— 0,25
	D observé	4,22	3,08
	D calculé	4,08	3,10

Cette concordance est très satisfaisante, c'est une confirmation précieuse des hypothèses ionistes.

Nous pouvons maintenant nous faire une idée du mécanisme de l'électrolyse. Max Planck a donné tous les éléments de la solution de ce problème; mais il n'a pas su trouver les conditions complémentaires qui achèvent de la déterminer, et qui sont aussi importantes que l'intégration elle-même. Nous allons trouver l'équation aux dérivées partielles qui exprime la loi de la concentration.

Remarque. Nous avons toujours admis jusqu'ici comme un fait d'expérience (vérifiable au galvanomètre) que l'intensité du courant est la même à chaque instant dans toutes les tranches de l'électrolyte. Or la théorie des ions fournit une définition de l'intensité du courant, et pour la vérifier, il convient de déduire de cette définition ~~la co~~ le fait que cette intensité est uniforme.

Dans le cas d'un seul électrolyte, I étant l'intensité du courant et $\underline{s}$ la section de l'électrolyte, on a :

$$J = \frac{I}{s} = 96540\, c\,(U - V)$$

Considérons la tranche d'abscisse $\underline{x}$ (comptée du milieu de la cuve et positive vers la cathode) et d'épaisseur $\underline{dx}$.

Le nombre des cations qui pénètrent par centimètre carré de la face x dans le temps dt est : $cU dt$.

Le nombre des cations qui sortent par centimètre carré de la face $(x+dx)$ dans le même temps est :

$$\left[cU + \frac{\partial}{\partial x}(cU)\,dx\right] dt$$

Donc le nombre total de cations qui pénètre dans la tranche $\underline{dx}$ dans le temps dt est la différence :

$$-\frac{\partial (cU)}{\partial x}\,dx . dt$$

Évaluons autrement la même quantité : la concentration c dans la tranche considérée est devenue dans le temps dt :

$$\frac{\partial c}{\partial t}\, dt$$

Par suite dans un centimètre carré de tranche (d'épaisseur dx) le nombre des cations s'est augmenté de :

$$\frac{\partial c}{\partial t}\, dt .\, dx .$$

Egalons ces deux expressions ; il vient l'équation :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial (cU)}{\partial x}$$

qu'on peut appeler l'équation de continuité des cations. On trouverait de même pour les anions l'équation :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial (cV)}{\partial x}$$

Or la concentration totale des anions est égale à celle des cations ; par conséquent on a l'équation :

$$\frac{\partial (cU)}{\partial x} = \frac{\partial (cV)}{\partial x} \qquad \frac{\partial}{\partial x}\left[c(U-V) \right] = 0$$

Ainsi la quantité $c(U-V)$ ne dépend pas de x, ce qui prouve que J est constante dans tout l'électrolyte à chaque instant, c. q. f. d.

Nous allons exprimer $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ (force électrique fonction de x) en fonction de J, qui ne dépend pas de x, ce qui simplifiera les équations fondamentales. Remplaçons cU et cV par leurs expressions dans la formule de J :

$$J = 96540\, \frac{1{,}102}{10^5} \left(- cu \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \varepsilon u \frac{j}{v} \frac{\partial c}{\partial x} - cv \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \varepsilon v \frac{j'}{v} \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

De cette équation on tire $c \frac{\partial \varphi}{\partial x}$ en fonction de $\frac{\partial c}{\partial x}$ et de la constante J :

$$\frac{10^5}{96540 \times 1{,}102}\, J = - c(u+v) \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \varepsilon \left[\frac{j}{v} u - \frac{j'}{v} v \right] \frac{\partial c}{\partial x}$$

En portant l'expression trouvée dans les équations fondamentales, on obtient :

$$cU = \frac{u}{u+v} \times \frac{J}{96540} - \frac{1,102}{10^5} \cdot \frac{\varepsilon u v}{u+v} \cdot \frac{j+j'}{V} \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$cV = \frac{-v}{u+v} \times \frac{J}{96540} - \frac{1,102}{10^5} \cdot \frac{\varepsilon u v}{u+v} \cdot \frac{j+j'}{V} \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

Les quantités u, v et ε, ne dépendant ~~pas~~ que de t, ~~et~~ sont constantes pour une température donnée : donc le 1er terme et le coefficient de $\frac{\partial c}{\partial x}$ ne dépendent pas de x ; posons, pour abréger : $\frac{1,102}{10^5} \cdot \frac{\varepsilon u v}{u+v} \cdot \frac{j+j'}{V} = a^2$:

$$\frac{\partial (cU)}{\partial x} = -a^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

L'équation aux dérivées partielles devient donc :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

(L'équation des anions conduirait au même résultat.)
Telle est l'équation différentielle du problème, qui, intégrée, donnera la concentration c pour chaque tranche x à chaque instant t.

Les conditions complémentaires nécessaires pour déterminer la solution sont :

1° Les conditions initiales, à savoir la concentration au temps 0, qui sera une fonction connue de x : le plus souvent, la concentration initiale étant uniforme, c sera constante par rapport à x.

2° Les conditions aux limites, c.à.d. sur les électrodes. (Max Planck a supposé à tort que la concentration reste constante à l'infini, les électrodes étant très éloignées : car c'est au contraire près des électrodes que la concentration varie le plus.)

Nous avons trouvé que, dans le cas d'électrodes inattaquables, où ~~les io~~ le cation se dégage librement, sa vitesse est nulle tout près de l'anode, de même que la vitesse de l'anion près de la cathode (v. p. 41.)

Soit $2l$ la ~~longu~~ distance des électrodes ; faisons :

$V = 0$ pour $x = -l$,

et : $V = 0$ pour $x = +l$

Les conditions aux limites seront dans ce cas :

$$\frac{\partial c}{\partial x}_{(x=-l)} = \frac{\frac{u}{u+v} J}{a^2} \qquad \frac{\partial c}{\partial x}_{(x=+l)} = \frac{\frac{v}{u+v} J}{a^2}$$

Ces conditions sont paradoxales : car au commencement de l'électrolyse, c étant en général constante, $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$ dans toute l'étendue de l'électrolyte ; il ne semble donc pas que $\frac{\partial c}{\partial x}$ puisse avoir une valeur initiale non nulle au contact des électrodes.

Mais tous nos calculs supposent que J est constante, c.à.d. que le régime permanent est établi ; ils ne s'appliquent donc pas à l'établissement du courant. Au moment où on

lance le courant, il se dépose des cations sur la cathode et des anions sur l'anode, ce qui détruit aussitôt l'uniformité de la concentration ; c'est même à ce prix que ~~il peut~~ le courant peut s'établir (conformément à l'hypothèse de Faraday.) Donc, dans l'intervalle de temps très court où le courant s'établit, $\frac{dc}{dx}$ passe de la valeur 0 à la valeur constante que nous prenons pour condition initiale du régime permanent.

Les conditions aux limites sont différentes dans le cas des électrodes solubles. On a toujours pour la cathode, où le cation se dépose :

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\frac{-v}{u+v} J}{a^2}$$

Mais comme le métal déposé sur la cathode est repris à l'anode attaquable, la concentration totale ne varie pas, ce qui s'exprime par l'équation :

$$\int \frac{dc}{dt} dt = 0,$$

l'intégrale étant étendue à toutes les tranches de l'électrolyte ($\frac{dc}{dt} d\sigma$ étant le gain de la tranche dx) On peut l'écrire :

$$\int_{-l}^{+l} a^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx = 0$$

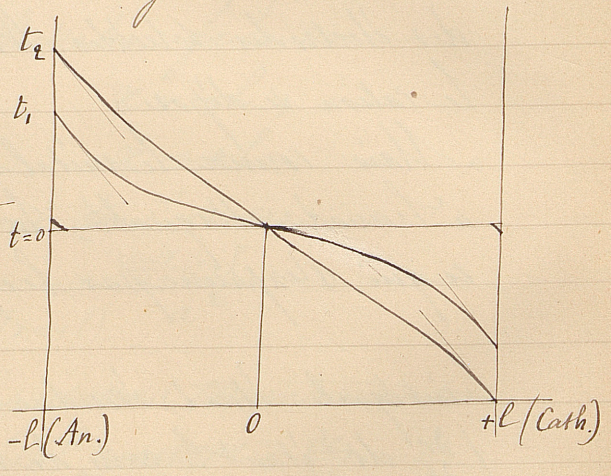
Intégrons :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{+l} - \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{-l} = 0$$

Ainsi $\frac{dc}{dx}$ a la même valeur (constante) sur les deux électrodes ; et cette valeur est négative, car la concentration va en diminuant de l'anode à la cathode (x croissant.) ;

tandis que, dans le cas des électrodes inattaquables, $\frac{dc}{dx}$ avait des valeurs de signe contraire (~~pos~~ négative pour $x = +l$, positive pour $x = -l$), attendu que la concentration va en diminuant vers les deux électrodes.
En raison alors de la symétrie des conditions aux limites, on peut présumer que ~~la couche~~ ~~la tranche~~ médiane ($x = 0$) reste inaltérée. Elle est d'ailleurs la seule, de sorte qu'on ne peut pas, à la rigueur, considérer la couche moyenne comme inaltérée sur une certaine longueur.

On peut construire la courbe des concentrations à chaque instant pour le cas d'une anode soluble. On connaît le coefficient angulaire $\frac{dc}{dx}$ de cette courbe à ses 2 extrémités (il est le même). Ce coefficient reste constant si I ne varie pas : c'est ce qui arrive



si l'on emploie une grande force électromotrice, de telle sorte que les variations de résistance n'influent pas sensiblement sur l'intensité du courant.
Connaissant $\frac{dc}{dx}$ par l'intégration, on pourra calculer cU et cV. Le problème de la détermination de la vitesse des ions est donc complètement résolu.

15e leçon

Nous allons aborder la question la plus importante de l'Electrochimie, qui s'est déjà posée il y a un siècle à Volta : où réside la force électromotrice d'une pile hydro-électrique ?

Dans une pile en circuit ouvert, il n'y a pas de courant, donc l'électricité est en équilibre. Par suite, et en vertu des principes de l'Electrostatique, le potentiel doit être constant dans chaque partie homogène du circuit. Il ne peut varier que de l'une à l'autre, c.à.d. que les valeurs du potentiel, constantes dans chaque partie, peuvent et doivent être différentes entre elles. La force électromotrice de la pile, qu'on mesure à l'électromètre en circuit ouvert, est la différence de potentiel des 2 rhéophores de la pile, c.à.d. la somme algébrique des différences de potentiels des éléments consécutifs de la pile (ex : pile Daniell : 1° Electrode de zinc ; 2° Sulfate de zinc ; 3° Sulfate de cuivre ; 4° Electrode de cuivre ; 5° Rhéophore de laiton.) Si l'on connaissait la différence de potentiel au contact de deux corps, on pourrait calculer a priori la force électromotrice d'une pile composée de tels et tels éléments.

Nous allons étudier un cas particulier de cette question, à savoir la différence de potentiel de deux électrolytes

en contact. On a fait beaucoup d'expériences pour l'évaluer, mais comme on s'appuyait sur des hypothèses arbitraires pour les interpréter, on est arrivé à des résultats très différents, et purement hypothétiques. On ne peut donc pas les invoquer contre la théorie des ions, qui repose sur une hypothèse aussi légitime et aussi plausible.

En tout cas, on ne peut pas mesurer directement et par une expérience immédiate la différence de potentiel de 2 électrolytes: ce n'est pas une quantité physique, mais la fonction mathématique: $\varphi = \Sigma \frac{m}{r}$

On est donc obligé de la calculer, et pour faire la somme des $\frac{m}{r}$, il faut s'appuyer sur des hypothèses & métaphysiques, c.à.d. qui dépassent le domaine et la portée de l'expérimentation physique.

Considérons en effet deux électrolytes, l'un au potentiel φ_1, l'autre au potentiel φ_2. Selon Helmholtz, la différence de potentiel tient à la formation d'une couche double d'électricité à la surface de contact: les anions (négatifs) s'accumulent d'un côté, les cations (positifs) de l'autre, et, séparés par une mince couche d'eau, forment une sorte de condensateur. Supposons qu'on plonge dans chaque électrolyte une lame de platine, et qu'on relie les 2 lames aux 2 paires de quadrants de l'électromètre Thomson.

soit $\Phi_1 - \Phi_2$ la différence de potentiel mesurée :

$$\Phi_1 - \Phi_2 = (\Phi_1 - \varphi_1) - (\Phi_2 - \varphi_2) + \varphi_1 - \varphi_2$$

Or au contact des lames de platine et des électrolytes se produisent aussi des différences de potentiel :

$$\Phi_1 - \varphi_1 = p_1 \qquad \Phi_2 - \varphi_2 = p_2.$$

Donc : $$\Phi_1 - \Phi_2 = (\varphi_1 - \varphi_2) + (p_1 - p_2)$$

Or, si les lames de platine sont identiques, les deux électrolytes sont différents, et par conséquent $p_1 \gtrless p_2$ (ce qui n'avait pas lieu dans un électrolyte homogène, p. 53.)

Donc : $$\Phi_1 - \Phi_2 \gtrless \varphi_1 - \varphi_2$$

C'est pourquoi l'on ne peut mesurer directement $\varphi_1 - \varphi_2$. Helmholtz a bien donné un moyen pour construire des électrodes sans couche double, et par suite sans force électromotrice ; mais cela n'est vrai qu'en vertu d'une hypothèse, de sorte qu'il faut toujours faire quelque hypothèse, et que la mesure de $(\varphi_1 - \varphi_2)$ est subordonnée à la vérité de cette hypothèse.

Nous allons donc calculer, dans l'hypothèse des ions, la différence de potentiel au contact de deux électrolytes, ou plutôt (ce qui est le cas le plus simple) de deux solutions inégalement concentrées d'un même électrolyte.

On va prouver que, dans un électrolyte dont la concentration varie d'une manière continue, mais quelconque

la différence de potentiel entre 2 couches ne dépend que de la concentration de ces couches, et nullement des valeurs intermédiaires (des valeurs entre c_1 c_2) de la concentration ni de la loi suivant laquelle elle varie.

On suppose que la concentration est uniforme dans chaque tranche de l'électrolyte perpendiculaire à la direction du courant, c.à.d. varie seulement avec x et avec le temps. Posons pour abréger:

$\frac{\nu}{J} = \nu_1$ valence du cation,

et $\frac{\nu}{J'} = \nu_2$ valence de l'anion.

Les équations fondamentales deviennent:

$$cU = \frac{1,102}{10^5} u \left[-c\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\varepsilon}{\nu_1}\frac{\partial c}{\partial x} \right]$$

$$cV = \frac{1,102}{10^5} v \left[c\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\varepsilon}{\nu_2}\frac{\partial c}{\partial x} \right]$$

Supposons que les 2 électrodes ne communiquent pas, c.à.d. que le circuit soit ouvert: il ne passe pas de courant. Alors les anions et les cations s'accompagnent, et l'on a:

$$U = V \quad \text{ou:}$$

$$-cu\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\varepsilon u}{\nu_1}\frac{\partial c}{\partial x} = cv\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\varepsilon v}{\nu_2}\frac{\partial c}{\partial x}$$

$$c(u+v)\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\varepsilon\left(\frac{u}{\nu_1} - \frac{v}{\nu_2}\right)\frac{\partial c}{\partial x}$$

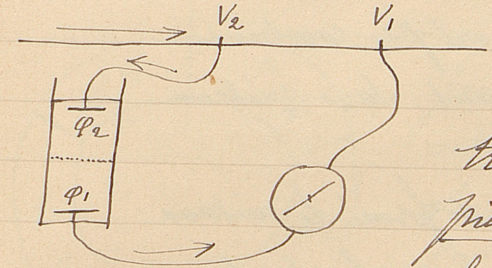
$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\varepsilon}{u+v}\left(\frac{u}{\nu_1} - \frac{v}{\nu_2}\right)\frac{1}{c}\cdot\frac{\partial c}{\partial x}$$

Intégrons par rapport à x, en faisant t constant, c.à.d. pour un instant déterminé:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = -\frac{\varepsilon}{u+v}\left(\frac{u}{V_1} - \frac{v}{V_2}\right) L\, \frac{c_1}{c_2}$$

ce qui démontre le théorème.

On peut vérifier par expérience que la différence de potentiel ne dépend pas de la loi de la concentration entre les deux tranches considérées. Dans une éprouvette



verticale on superpose avec précaution 2 solutions d'un même sel, de concentration différente. Le courant de cette pile de concentration traverse un galvanomètre; on le compense en le faisant passer sur un fil parcouru en sens inverse par un courant assez intense pour qu'en déplaçant un curseur sur ce fil on puisse ramener le galvanomètre au zéro, de sorte qu'aucun courant ne passe plus dans le circuit. Or si l'on vient à troubler la surface de séparation des 2 solutions, le galvanomètre reste au zéro, tant que la perturbation n'atteint pas les couches où sont situées les électrodes. On a donc toujours:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = V_1 - V_2 = \text{Const.}$$

Transformons l'équation précédemment obtenue en remplaçant le log. népérien par le log. vulgaire: on sait

que: $\quad L_n = \log n : 0,4343 \ldots$

D'autre part (p. 105) $\quad \varepsilon = \frac{2265}{96540} \cdot \frac{T}{273} = \frac{0,86}{10^4}\, T.$

Donc:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = -0,0002\, T\, \frac{\frac{u}{v_1} - \frac{v}{v_2}}{u+v} \log \frac{c_1}{c_2}$$

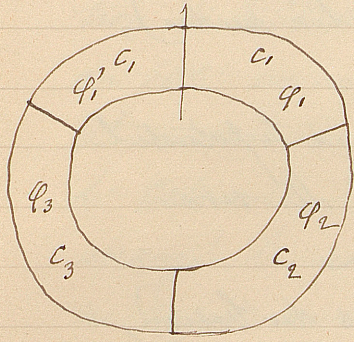
Le logarithme à base 10 est commode, car si l'on prend des concentrations 10, 100, 1000 fois plus grandes il donnera simplement le facteur 1, 2, 3.

On peut se demander si l'on ne peut pas construire une pile avec des électrolytes seulement, sans métaux même liquides, comme le mercure.

On sait qu'un circuit uniquement formé de métaux ne produit aucun courant: l'expérience le montre, et de plus cela résulte du principe de l'équivalence (ou du principe de Carnot.) Si un courant passait dans le circuit (supposé plongé dans une source de chaleur à température uniforme), il l'échaufferait, et par conséquent le système fournirait de la chaleur sans consommer de travail, en restant à l'état initial, ce qui est impossible en vertu du principe: $Eq - \mathcal{E} = 0$.

Mais on peut se demander si l'on ne pourrait pas obtenir un courant avec des solutions inégalement concentrées d'un même électrolyte. Concevons un tube circulaire divisé en 3 compartiments par 3 cloisons

poreuses : si l'on met dans ces 3 compartiments le même électrolyte à 3 concentrations différentes $c_1 c_2 c_3$, ces concentrations tendront à s'unifier ; le système ne restera donc pas à l'état initial, il n'y reviendra jamais, et dès lors il n'est pas absurde de supposer que le déplacement produit un courant électrique. Nous allons démontrer que cela est impossible.



Supposons le 1er compartiment divisé par une cloison isolante ; pour qu'il y ait courant, ~~il faut~~ quand on supprimera cette cloison, il faut que le potentiel ne soit pas le même de part et d'autre : soit donc φ_1 le potentiel de la moitié droite, φ_1' celui de la moitié gauche. En vertu de l'équation précédente, on a (H étant le facteur constant) :

$$\varphi_1 - \varphi_2 = H \log \frac{c_1}{c_2}$$

$$\varphi_2 - \varphi_3 = H \log \frac{c_2}{c_3}$$

$$\varphi_3 - \varphi_1' = H \log \frac{c_3}{c_1}$$

d'où ; $\varphi_1 - \varphi_1' = 0.$

Il ne peut donc y avoir inégalité de potentiel ni courant dans un ~~même~~ seul électrolyte d'inégale concentration. Mais au contraire, on peut obtenir un courant au moyen d'un ou plusieurs électrolytes de nature différente.

Dans le cas où l'anion et le cation ont même valence :

$$\nu_1 = \nu_2 = \nu,$$

la formule de Nernst devient :

$$\varphi_1 - \varphi_2 = -0{,}0002 \frac{T}{\nu} \cdot \frac{u-v}{u+v} \log \frac{c_1}{c_2}$$

Cette formule va nous apprendre laquelle de deux solutions inégalement concentrées d'un même électrolyte, a le plus haut potentiel : supposons toujours : $c_1 > c_2$.

On voit que si $u > v$ (ce qui est le cas des acides), on a : $\varphi_1 < \varphi_2$

c.à.d. que la solution la moins concentrée a le potentiel le plus élevé : si l'autre est à l'état neutre, elle sera électrisée positivement, comme le cation.

Si au contraire $u < v$ (ce qui est le cas des bases), on a : $\varphi_1 > \varphi_2$

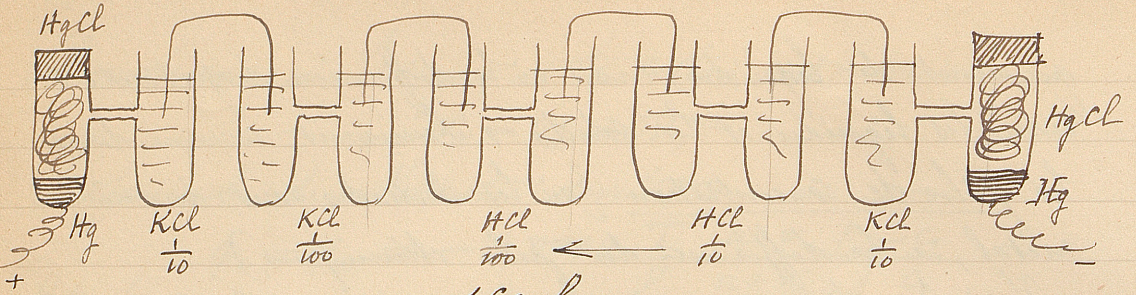
c'est alors la solution la plus concentrée qui a le potentiel le plus élevé ; si elle est neutre, l'autre sera électrisée négativement, comme l'anion. On peut résumer ces résultats dans une formule générale : la solution la moins concentrée possède toujours la même électricité que l'ion le plus rapide.

Pour vérifier la formule de Nernst, les ionistes ont imaginé des expériences qui ne sont pas décisives. Ils ont construit des piles de fluides, non pas composées uni-

quement de liquides, mais où les différences de potentiel entre les liquides et les solides s'éliminent, comme dans les piles de concentration (où les électrodes sont de même métal, à la différence des piles chimiques.)

Voici les éléments successifs d'une de ces piles: 1° une électrode de mercure; 2° une pâte de calomel (Hg^2Cl^2) noyée dans une dissolution de KCl au 10e normal; 3° une solution de KCl au 100e normal; 4° une solution de HCl au 100e normal; 5° une solution de HCl au 10e normal; 6° une solution de KCl au 10e normal, où baigne une pâte de calomel; 7° enfin une électrode de mercure. On s'est arrangé de manière que les électrolytes de nature différente ne soient en contact qu'à la même concentration. Il n'y a différence de concentration qu'entre électrolytes de même nature. Or Nernst estime que la différence de potentiel de 2 électrolytes en contact ~~ne~~ dépend ~~que~~ seulement du rapport de leurs concentrations et non de leurs valeurs absolues; c'est ce qu'il appelle le principe de la superposition (des concentrations.) Il y a été conduit par induction: en effet, on a vu que pour 2 solutions d'un même électrolyte, la différence de potentiel ne dépend que de $\frac{c_1}{c_2}$.

L'appareil se compose, pratiquement, de 5 éprouvettes doubles communiquant entre elles par des siphons capillaires:



16e leçon

Pour bien distinguer le sens des forces électromotrices de contact, nous les désignerons par des différences de potentiel. Soit π le potentiel de la 1re électrode (à gauche), π' celui de la 2e ; φ_1 celui de KCl au 10e ; φ_2 celui de KCl au 100e ; Φ_2 celui de HCl au 100e ; Φ_1 celui de HCl au 10e ; φ'_1 celui de KCl au 10e. On a identiquement :

$$\pi-\pi'=(\pi-\varphi_1)+(\varphi_1-\varphi_2)+(\varphi_2-\Phi_2)+(\Phi_2-\Phi_1)+(\Phi_1-\varphi'_1)+(\varphi'_1-\pi')$$

Nous allons prouver que $\pi-\pi' > 0$.

D'abord, il y a deux contacts identiques entre les électrodes de mercure et le calomel ; donc :

$$\pi-\varphi_1=\pi'-\varphi'_1.$$

Ensuite, en vertu du principe de superposition, on a :

$$\varphi_2-\Phi_2=\varphi'_1-\Phi_1$$

Il reste donc simplement :

$$\pi-\pi'=(\varphi_1-\varphi_2)+(\Phi_2-\Phi_1)$$

c.à.d. des forces électromotrices nées du contact de deux électrolytes de même nature et de concentration différente, que nous savons évaluer par la formule de Nernst.

Pour plus de généralité, posons $0,1 = c_1$, $0,01 = c_2$ (les indices 1 et 2 des potentiels correspondent à c_1 et c_2.) Soient u la conductibilité moléculaire de K, v celle de Cl, u' celle de H. On a les deux relations:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = -0,0002\,T\,\frac{u-v}{u+v}\log\frac{c_1}{c_2}$$

$$\Phi_2 - \Phi_1 = -0,0002\,T\,\frac{u'-v}{u'+v}\log\frac{c_2}{c_1}$$

Donc:

$$\pi - \pi' = 0,0002\,T\left(\frac{u'-v}{u'+v} - \frac{u-v}{u+v}\right)\log\frac{c_1}{c_2}$$

Or on sait que u et v sont voisins, tandis que u' est beaucoup plus grand que v (p. 72) Il en résulte que

$$\pi - \pi' > 0.$$

On peut simplifier cette formule en y introduisant les nombres de transport n de K dans KCl, et n' de H dans HCl: en effet:

$$n = \frac{u}{u+v} \qquad n' = \frac{u'}{u'+v}$$

$$1-n = \frac{v}{u+v} \qquad 1-n' = \frac{v}{u'+v}$$

$$2n-1 = \frac{u-v}{u+v} \qquad 2n'-1 = \frac{u'-v}{u'+v}$$

$$2(n'-n) = \frac{u'-v}{u+v} - \frac{u-v}{u+v}$$

Il vient:

$$\pi - \pi' = 0,0004\,T\,(n'-n)\log\frac{c_1}{c_2}.$$

Voici maintenant la comparaison des forces électromotrices observées et calculées (en volts.) Nous désignerons la pile décrite ci-dessus par (KCl, HCl), et les piles composées de

la même manière par des symboles analogues.

$\pi' - \pi$	KCl, NaCl	KCl, LiCl	NaCl, NH^4Cl	NH^4Cl, NaCl
observé	0,0111	0,0183	0,0004	0,0098
calculé	0,0132	0,0203	0,0010	0,0122

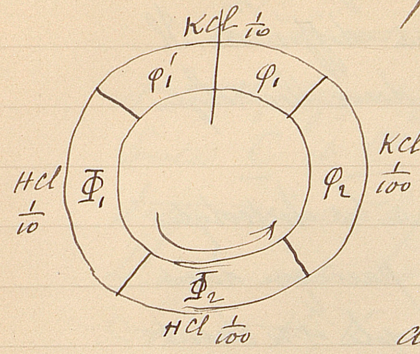
La faiblesse de ces forces électromotrices vient de ce que ces piles sont composées de sels, pour lesquels les <u>u</u> et les <u>v</u> sont très voisins. On obtient des piles plus fortes en mettant en contact des sels et des acides: de plus, la force électromotrice se trouve renversée:

$\pi' - \pi$	KCl, HCl	KCl, HNO^3	KCl, $C^9H^{11}SO^3H$
observé	−0,0357	−0,0378	−0,0469
calculé	−0,0383	−0,0400	−0,0502

La concordance est très satisfaisante. On voit que dans ces dernières piles l'influence de l'acide l'emporte, c.à d. que le courant va de la solution concentrée à la solution diluée de l'acide à l'intérieur de la pile, et par conséquent en sens inverse à l'extérieur, conformément à la loi générale (p. 128)

De ce qui précède il résulte que l'on peut construire une pile uniquement composée d'électrolytes de nature différente et d'inégale concentration. Par exemple soit un tube circulaire divisé en 4 compartiments par des cloisons poreuses; on y mettra du KCl au 10e,

KCl au 100e, puis HCl au 100e et HCl au 10e. On suppose qu'une cloison étanche et isolante partage le compartiment qui contient le KCl au 10e. Pour qu'il y ait courant, il faut que les potentiels de chaque côté de cette cloison soient différents. Or on a : $\varphi_1 - \varphi'_1 > 0$.



Le courant va, comme dans la pile précédente, de l'acide concentré à l'acide dilué. Pour le révéler, on ne peut évidemment employer des électrodes de métal, qui introduiraient de nouvelles forces électromotrices ; mais on peut recourir aux phénomènes d'induction, par exemple en approchant brusquement une bobine du centre du tube, ou mieux en y faisant passer un anneau Gramme tournant rapidement, puisque l'induction est proportionnelle à la vitesse de rotation. Comme elle dépend de l'intensité I du courant de la pile à liquides, on pourrait par là mesurer celle-ci ; d'autre part on pourrait calculer la résistance R du circuit liquide, et par suite évaluer :

$$\varphi_1 - \varphi'_1 = RI.$$

Il resterait à démontrer le principe de superposition de Nernst ; nous le ferons plus tard, après avoir exposé la théorie de Planck

Max Planck s'est proposé d'évaluer la ~~force~~ différence de potentiel entre 2 électrolytes de nature différente. Il a résolu ce problème dans le cas où les deux électrolytes ont même valence.

Nous allons traiter le cas particulier où les électrolytes ont même concentration équivalente, parce que dans ce cas l'équation (en général transcendante) prend une forme simple et se résout facilement.

Soit N le nombre de molécules-grammes contenues dans 1 litre, ν le nombre des valences échangées entre les ions ; la concentration équivalente ~~est~~ (nombre d'équivalents-grammes contenus dans 1 litre) est :

$$c = \nu N$$

Si 1 molécule contient j cations et j' anions, un litre contient jN cations et $j'N$ anions ; soit ν_1 la valence d'un cation, ν_2 la valence d'un anion :

$$\nu_1 = \frac{\nu}{j} \qquad \nu_2 = \frac{\nu}{j'}$$

Donc (v. p. 105) :

$$jN = \frac{j}{\nu}c = \frac{c}{\nu_1} \qquad j'N = \frac{j'}{\nu}c = \frac{c}{\nu_2}.$$

c est le nombre de fois 96540 coulombs que portent les ~~cati~~ ions de chaque espèce contenus dans 1 centimètre cube. En effet, 1 cation-gramme, de valence ν_1, transporte 96540 ν_1 coulombs ; or 1 centimètre cube contient $\frac{c}{\nu_1}$

cations-grammes, qui transportent donc 96540 c coulombs.

Considérons 2 électrolytes contigus, par exemple HCl et KOH, ayant ~~les con~~ respectivement les concentrations équivalentes $\underline{C}$ et $\underline{C'}$. Ils se mélangent dans une couche d'épaisseur δ (de $x=0$ à $x=\delta$) dans laquelle les 4 ions ont les concentrations variables c, γ, c', γ'. Soient U, V, U', V' leurs vitesses respectives dans une tranche de cette couche (d'abscisse $0 < x < \delta$); comme on suppose qu'ils ont même valence, posons:

$$\nu_1 = \nu_2 = \nu_3 = \nu_4 = \nu .$$

On a les 4 équations suivantes (p. 124):

$$cU = \frac{1,102}{10^5}\, u \left[- c \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\varepsilon}{\nu} \frac{\partial c}{\partial x} \right]$$

$$\gamma V = \frac{1,102}{10^5}\, v \left[+ \gamma \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\varepsilon}{\nu} \frac{\partial \gamma}{\partial x} \right]$$

$$c'U' = \frac{1,102}{10^5}\, u' \left[- c' \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\varepsilon}{\nu} \frac{\partial c'}{\partial x} \right]$$

$$\gamma'V' = \frac{1,102}{10^5}\, v' \left[+ \gamma' \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\varepsilon}{\nu} \frac{\partial \gamma'}{\partial x} \right]$$

Un régime permanent finit par s'établir dans la couche, de sorte que la quantité de chaque ion qui passe est la même dans toutes les tranches et à tous les instants; c.à.d. que $cU, \gamma V, c'U', \gamma'V'$ sont constantes par rapport à x et au temps $\underline{t}$:

$$cU = -\frac{1,102}{10^5} A u \qquad c'U' = -\frac{1,102}{10^5} A' u'$$

$$\gamma V = -\frac{1,102}{10^5} B v \qquad \gamma' V' = -\frac{1,102}{10^5} B' v'$$

Les équations se transforment en équations différentielles ordinaires, le temps n'y figurant plus comme variable :

$$\left.\begin{aligned} c\frac{d\varphi}{dx} + \frac{\varepsilon}{V}\frac{dc}{dx} &= A & \quad c'\frac{d\varphi}{dx} + \frac{\varepsilon}{V}\frac{dc'}{dx} &= A' \\ -\gamma\frac{d\varphi}{dx} + \frac{\varepsilon}{V}\frac{d\gamma}{dx} &= B & \quad -\gamma'\frac{d\varphi}{dx} + \frac{\varepsilon}{V}\frac{d\gamma'}{dx} &= B' \end{aligned}\right\} \quad I$$

Comme il y a 5 inconnues : $\varphi, c, \gamma, c', \gamma'$, il faut encore une équation. Ce sera une équation de continuité : il faut exprimer que les anions ne peuvent se séparer des cations pour s'accumuler en un point :

$$c + c' = \gamma + \gamma' \qquad (1)$$

C'est une équation finie, vraie pour tout point de la couche. Les constantes A, B, A', B' sont également inconnues. On les déterminera par les conditions aux limites, en exprimant que pour $x = 0$, $\quad c = \gamma = C$,

et que, pour $x = \delta$, $\quad c' = \gamma' = C'$.

De plus, comme le circuit est ouvert, puisqu'on mesure à l'électromètre, aucun courant ne passe. Or les cations transportent par seconde $96540\, cU$ coulombs par centimètre carré de section. Il faut exprimer que l'intensité du courant, c à d la somme des quantités d'électricité transportées par les ions, est nulle :

$$96540\,(cU + c'U' - \gamma V - \gamma' V') = 0,$$

d'où :

$$Au + A'u' - Bv - B'v' = 0. \qquad (2)$$

Pour résoudre les équations différentielles (I) prenons pour inconnues auxiliaires $(c+c')$ et $(\gamma+\gamma')$:

$$\left.\begin{aligned}(c+c')\frac{d\varphi}{dx} + \frac{\varepsilon}{V}\frac{d}{dx}(c+c') &= A + A' \\ -(\gamma+\gamma')\frac{d\varphi}{dx} + \frac{\varepsilon}{V}\frac{d}{dx}(\gamma+\gamma') &= B + B'\end{aligned}\right\} \text{II}$$

Ajoutons membre à membre en tenant compte de (1):

$$\frac{\varepsilon}{V}\cdot\frac{d}{dx}(c+c'+\gamma+\gamma') = A+B+A'+B'.$$

Intégrons:

$$c+c'+\gamma+\gamma' = \frac{V}{\varepsilon}(A+A'+B+B')x + 2C$$

C est la concentration du 1er électrolyte, car si l'on fait $x=0$, $c'=\gamma'=0$, $c=\gamma=C$,

on retrouve: $c+\gamma = 2C.$

Dans le hypothèse où les 2 électrolytes ont la même concentration $(C = C')$, on trouve, pour $x=\delta$:

$$c=\gamma=0, \qquad c'=\gamma'=C'$$

$$c'+\gamma' = 2C' = 2C.$$

Il faut alors qu'on ait identiquement:

$$A+A'+B+B'=0. \qquad (3)$$

L'intégrale précédente se simplifie donc:

$$c+c'+\gamma+\gamma' = 2C$$ et par suite:

$$c+c' = \gamma+\gamma' = C.$$

Soustrayons maintenant membre à membre les 2 équations (II):

$$(c+c'+\gamma+\gamma')\frac{d\varphi}{dx} = (A+A') - (B+B')$$

ou: $$2C\frac{d\varphi}{dx} = 2(A+A') \qquad \text{(en vertu de 3.)}$$

équation qui s'intègre immédiatement, on en tire:

$$dx = \frac{C\,d\varphi}{A+A'}$$

D'autre part, combinons les équations (I) de manière à former: $Au + A'u' = Bu + B'u'$.

$$(cu + c'u')\,d\varphi + \frac{\varepsilon}{V}\,d(cu + c'u') = (Au + A'u')\,dx$$

$$-(\gamma v + \gamma' v')\,d\varphi + \frac{\varepsilon}{V}\,d(\gamma v + \gamma' v') = (Bv + B'v')\,dx$$

Remplaçons dx par son expression en $d\varphi$:

$$-\frac{\varepsilon}{V}\,d(cu + c'u') = \left[cu + c'u' - \frac{C}{A+A'}(Au + A'u')\right]d\varphi$$

$$\frac{\varepsilon}{V}\,d(\gamma v + \gamma' v') = \left[\gamma v + \gamma' v' + \frac{C}{A+A'}(Bv + B'v')\right]d\varphi$$

Posons, en vertu de (2):

$$\frac{C}{A+A'}(Au + A'u') = \frac{C}{A+A'}(Bv + B'v') = H \quad \text{(const)}$$

et intégrons; les intégrales indéfinies sont:

$$-\frac{\varepsilon}{V}\log(cu + c'u' - H) = \varphi.$$

$$+\frac{\varepsilon}{V}\log(\gamma v + \gamma' v' + H) = \varphi.$$

Prenons pour limites des intégrales définies: $\begin{cases} x = 0 \\ x = \delta \end{cases}$.

Pour $x = 0$, $c' = \gamma' = 0$, $c = \gamma = C$;

pour $x = \delta$, $c = \gamma = 0$, $c' = \gamma' = C' = C$.

Donc: $$-\frac{\varepsilon}{V}\log\frac{Cu - H}{Cu' - H} = \varphi - \varphi'.$$

$$+\frac{\varepsilon}{V}\log\frac{Cv + H}{Cv' + H} = \varphi - \varphi'.$$

De ces 2 intégrales on conclut l'égalité:

$$\frac{Cu - H}{Cu' - H} = \frac{Cv' + H}{Cv + H}$$

d'où l'on tire la constante H. Remarquons que

$$\frac{Cu-H}{Cu'-H} = \frac{Cv'+H}{Cv+H} = \frac{u+v'}{u'+v}$$

Il vient finalement :

$$\varphi - \varphi' = \frac{\varepsilon}{v} \log \frac{u'+v}{u+v'} .$$

17e leçon

En faisant dans cette formule (v. p. 126) :

$$\varepsilon = \frac{2265}{96540} \cdot \frac{T}{273} \qquad Lx = \frac{\log x}{0,4343}$$

elle devient :

$$\varphi - \varphi' = \frac{0,0002\, T}{v} \log \frac{u'+v}{u+v'}$$

On voit que $(\varphi - \varphi')$ ne peut jamais être grand, car les u et les v ont des valeurs assez voisines ; $\frac{u'+v}{u+v'}$ est toujours inférieur à 10, donc son logarithme est inférieur à 1.

Dans le cas où les 2 électrolytes ont l'anion commun, la formule se simplifie : on doit y faire : $v = v'$. Or, pour une dilution infinie, la conductibilité moléculaire de chaque électrolyte est :

$$\lambda = u + v \qquad \lambda' = u' + v$$

Il vient (dans ce cas seulement) :

$$\varphi - \varphi' = \frac{0,0002\, T}{v} \log \frac{\lambda'}{\lambda}$$

Pour avoir une différence de potentiel un peu sensible, il convient de mettre en contact un acide et un sel, dont les conductibilités diffèrent plus que celles de deux sels.

On ne peut pas vérifier directement cette formule; on ne la vérifie qu'en invoquant une autre hypothèse empruntée à la théorie des ions.

Voici la pile à liquides imaginée par Nernst pour cette vérification expérimentale: une électrode de mercure est recouverte d'une pâte de calomel (Hg^2Cl^2) baignant dans une dissolution de HCl; puis vient une dissolution de KCl à la même concentration moléculaire, baignant du calomel et en contact avec la 2e électrode de mercure. La pile se compose de 2 éprouvettes jumelles (v. p. 130) réunies par un siphon capillaire. Soient π et π' les potentiels des 2 électrodes, φ et φ' ceux des électrolytes:

$$\pi - \pi' = (\pi - \varphi) + (\varphi - \varphi') + (\varphi' - \pi')$$

Or, comme nous le démontrerons plus loin en vertu de la théorie des ions, la différence de potentiel entre le mercure et le calomel ne dépend que de la concentration des ions-mercure; donc: $\pi - \varphi = \pi' - \varphi'$,

et par conséquent: $\pi - \pi' = \varphi - \varphi'$.

Reste à prouver que la concentration des ions-mercure est la même au contact des 2 électrodes. Elle est très faible, le calomel étant très peu soluble, mais elle n'est pas la même dans HCl et dans KCl que dans l'eau pure; il n'est donc pas évident qu'elle soit la même dans HCl que dans KCl.

Or, soit x la concentration de HgCl dissous dans HCl, et c la concentration de HCl. La concentration des ions Hg sera x; celle des ions Cl sera $(c+x)$; en vertu de la loi des équilibres chimiques, on doit avoir:

$$x(c+x) = \text{Const.},$$

cette constante étant indépendante de la présence des ions H, et la même que si HgCl était dissous dans l'eau pure. Soit a la concentration de HgCl dans ce cas: ce sera à la fois celle de Hg et celle de Cl, de sorte qu'on doit avoir:

$$x(c+x) = a^2.$$

Cette équation détermine x. Au contact de l'autre électrode, on aurait de même l'équation:

$$x(c'+x) = a^2$$

pour déterminer la concentration x des ions-mercure (dans KCl) (qui ne dépend pas de la présence des ions H,) Et comme, par hypothèse, $c = c'$, la concentration des ions-mercure est la même aux 2 électrodes, ce que nous avons supposé.

Résultats numériques obtenus par Nernst en collaboration avec Pauli: (φ étant potentiel du 1er électrolyte, φ' du 2e)

	$(\varphi'-\varphi)$ observé	calculé
HCl, KCl	0,0285	0,0282
HCl, NaCl	0,0350	0,0334
HCl, LiCl	0,0400	0,0358
KCl, NaCl	0,0040	0,0052
KCl, LiCl	0,0069	0,0077
NaCl, LiCl	0,0027	0,0024

Nernst a obtenu ces nombres avant que Max Planck eût trouvé sa théorie et donné sa formule, ce qui rend l'accord très remarquable et très probant. S'il est moins satisfaisant pour le cas de 2 sels que pour celui d'un acide et d'un sel, cela tient à ce que les forces électromotrices sont plus faibles, ce qui augmente l'influence des erreurs d'expérience. D'ailleurs, il faut se rappeler que toutes les formules ont été établies pour le cas-limite d'une dilution infinie, et comme ce cas ne se trouve jamais réalisé, on doit s'attendre à un certain écart.

Negbaur a fait une autre série d'expériences qui ~~aboutissent~~ aussi à un accord très satisfaisant. Nous n'en citerons qu'un exemple : pour une pile composée de : HCl, NH^4Cl, $(\varphi'-\varphi)$ observé : 0,0290 | calculé : 0,0295.

Nous pouvons maintenant établir le principe de la superposition des concentrations, de Nernst (v. p. 129). Dans le cas où les concentrations sont égales, on a la formule :

$$\varphi - \varphi' = \frac{\varepsilon}{V} I \frac{u'+v}{u+v'}$$

qui montre que la force électromotrice ne dépend pas de la concentration. Dans le cas où les concentrations sont inégales $(C \gtrless C')$, $(\varphi - \varphi')$ est racine d'une équation transcendante où ne figure que le rapport $\frac{C}{C'}$. Le théorème

est donc démontré pour ce cas.

Il s'agit maintenant de le prouver dans le cas où les 4 ions ont des valences différentes v_1, v_2, v_1', v_2'. Reprenons l'hypothèse de Planck, et considérons la couche mixte intermédiaire entre les 2 électrolytes, les concentrations des 4 ions dans cette couche sont régies par le système d'équations :

$$
\text{I}\quad \begin{cases} c\dfrac{d\varphi}{dx} + \dfrac{\varepsilon}{v_1}\dfrac{dc}{dx} = A & c'\dfrac{d\varphi}{dx} + \dfrac{\varepsilon}{v_1'}\dfrac{dc'}{dx} = A' \\ -\gamma\dfrac{d\varphi}{dx} + \dfrac{\varepsilon}{v_2}\dfrac{d\gamma}{dx} = B & -\gamma'\dfrac{d\varphi}{dx} + \dfrac{\varepsilon}{v_2'}\dfrac{d\gamma'}{dx} = B' \end{cases}
$$

auxquelles il faut joindre l'équation :

$$(2)\qquad Au + A'u' - Bv - B'v' = 0$$

qui exprime que le courant ne passe pas (circuit ouvert)

Supposons maintenant que les mêmes électrolytes aient des concentrations différentes, mais proportionnelles aux précédentes, dans le rapport λ. Les concentrations respectives des 4 ions seront λc, $\lambda c'$, $\lambda\gamma$, $\lambda\gamma'$, et seront régies par les équations :

$$
\text{I}'\quad \begin{cases} \lambda c\dfrac{d\varphi_1}{dx} + \dfrac{\varepsilon}{v_1}\lambda\dfrac{dc}{dx} = A_1 & \lambda c'\dfrac{d\varphi_1}{dx} + \dfrac{\varepsilon}{v_1'}\lambda\dfrac{dc'}{dx} = A_1' \\ -\lambda\gamma\dfrac{d\varphi_1}{dx} + \dfrac{\varepsilon}{v_2}\lambda\dfrac{d\gamma}{dx} = B_1 & -\lambda\gamma'\dfrac{d\varphi_1}{dx} + \dfrac{\varepsilon}{v_2'}\lambda\dfrac{d\gamma'}{dx} = B_1' \end{cases}
$$

avec l'équation de condition :

$$(2')\qquad A_1u + A_1'u' - B_1v - B_1'v' = 0$$

Divisons les 4 équations (I') par λ, et retranchons-les membre à membre des 4 équations correspondantes (I); il vient simplement :

$$c\frac{d}{dx}(\varphi-\varphi_1)=A-\frac{A_1}{\lambda} \qquad c'\frac{d}{dx}(\varphi-\varphi_1)=A'-\frac{A'_1}{\lambda}$$

$$-\gamma\frac{d}{dx}(\varphi-\varphi_1)=B-\frac{B_1}{\lambda} \qquad -\gamma'\frac{d}{dx}(\varphi-\varphi_1)=B'-\frac{B'_1}{\lambda}$$

Multiplions ces 4 équations respectivement par u, u', $-v$, $-v'$ et ajoutons-les : le 2e membre est nul, en vertu de (2) et (2'), et il reste :

$$(cu+c'u'+\gamma v+\gamma' v')\frac{d}{dx}(\varphi-\varphi_1)=0.$$

Or : $$cu+c'u'+\gamma v+\gamma' v'>0,$$

Donc : $$\frac{d}{dx}(\varphi-\varphi_1)=0,$$

ou : $$\varphi-\varphi_1=\text{Const.}$$

Prenons la différence $\varphi-\varphi_1$ aux 2 extrémités de la couche mixte, de manière que φ et φ_1 se réduisent au potentiel de chacun des électrolytes purs :

$$\varphi-\varphi_1=\varphi'-\varphi'_1$$

ou : $$\varphi-\varphi'=\varphi_1-\varphi'_1 \quad , \text{ c. q. f. d.}$$

La différence de potentiel entre les 2 électrolytes est donc la même quand le rapport de leurs concentrations est le même.

[Le calcul de $\varphi-\varphi'$ dans le cas où les ions ont des valences quelconques a été donné par Löven, dans un cas spécial. Nous y reviendrons.]

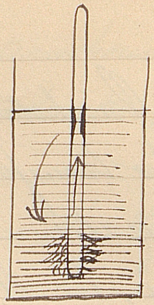
Théorie des piles.

On distingue les piles chimiques, où s'effectuent des transformations chimiques (ionisation ~~et~~ désionisation de la matière) et les piles de concentration où, les électrodes étant de même nature, il n'y a pas de réaction chimique mais un simple transport de matière. Celles-ci sont plus simples que celles-là. Elles ont été imaginées par Helmholtz, qui a montré qu'elles étaient réversibles: on peut en effet les ramener à leur état initial par une suite d'évaporations et de condensations. Ce procédé de réversion est trop indirect: nous emploierons l'osmose pour le même effet.

Certains savants français ont prétendu qu'il ne pouvait y avoir de force électromotrice au contact d'un métal et d'un électrolyte dont ce ~~métal~~ métal est le cation. Mais alors, pour une raison analogue, il ne pourrait y avoir de différence de potentiel entre 2 dissolutions inégalement concentrées du même sel; il en résulterait que la pile

Ag | Nitrate d'argent concentré | Nitrate d'argent dilué | Ag

n'aurait aucune force électromotrice. Or l'expérience montre que lorsque le rapport des 2 concentrations est 10, la force électromotrice d'une telle pile est 0,05 volt. Les courants ainsi produits sont connus depuis longtemps,



comme le prouve l'expérience suivante :
On verse au fond d'une éprouvette du chlorure d'étain concentré, et on achève de la remplir avec de l'eau pure qui forme, par diffusion, une solution très diluée du sel.
On y plonge verticalement une baguette d'étain, qui traverse toutes les couches. Au bout de quelque temps, on constate qu'elle est rongée à l'extrémité supérieure (au niveau du liquide) et couverte d'arborisations à la partie inférieure. Elle est donc traversée par un courant de bas en haut (de haut en bas dans la dissolution,) ce qui prouve que ~~le potentiel~~ la couche inférieure, concentrée, a un potentiel plus élevé que la couche supérieure diluée.
Il est facile de voir que dans une pile de concentration le courant va de la solution diluée à la solution concentrée (et en sens inverse dans le conducteur extérieur, par exemple dans la baguette d'étain.) En effet, l'anion doit, en vertu de la diffusion, passer de la solution concentrée à la solution diluée (cela n'est pas vrai du cation, parce que les électrodes sont des réservoirs de métal, tandis qu'il n'y a pas de source d'anion) ; or il marche en sens inverse du courant ; donc le courant passe de la

solution diluée à la solution concentrée à l'intérieur de l'électrolyte, et de la solution concentrée à la solution diluée à l'extérieur (dans le rhéophore)

18e leçon.

Nous nous proposons d'évaluer la force électromotrice d'une pile de concentration en fonction des concentrations ($c_1 > c_2$) des deux dissolutions du même sel. D'après le sens prévu du courant, $\pi_1 > \pi_2$

la force électromotrice de la pile est donc : $\pi_1 - \pi_2$.

Quand on ferme le circuit, le courant s'établit et traverse la pile de la solution diluée à la concentrée. L'électrode 2 est donc l'anode et se dissout; le métal se dépose sur l'électrode 1, qui joue le rôle de cathode.

Nous ne nous restreignons pas au cas des ions monovalents. Nous supposerons que le sel a la composition moléculaire $M^j A^{j'}$, M étant le poids atomique du métal, A celui du radical acide, j le nombre de cations, j' le nombre d'anions contenus dans une molécule. La formule $M^j A^{j'}$ représente en même temps le poids moléculaire du sel. Si ν est le nombre de valences échangées entre l'ensemble des cations et celui des anions, la valence de chaque cation M sera $\frac{\nu}{j}$, et celle de chaque anion A : $\frac{\nu}{j'}$.

Nous allons faire parcourir à la pile un cycle fermé, et nous lui appliquerons le principe de Carnot.

Fermons le circuit de la pile par un moteur, et arrangeons-nous pour lui faire produire le travail maximum (élévation d'un poids, en dernière analyse). Cette transformation sera réversible, car elle sera infiniment lente. Quand 1 coulomb aura passé dans le circuit, le travail de la pile (négatif) sera: $\pi_2 - \pi_1$ (en volts). Lorsqu'une molécule aura été décomposée par le courant, il sera passé 96540 v (du sel) coulombs, et le travail effectué sera:

$$96540\, v\, (\pi_2 - \pi_1) \quad \text{joules},$$

c.à.d.:

$$10^7 . 96540\, v\, (\pi_2 - \pi_1) \quad \text{ergs}.$$

Arrêtons le courant au moment où une molécule-gramme de sel aura été décomposée. La pile est dans un nouvel état, la distribution des concentrations est différente. Supposons la pile assez vaste pour que les 2 concentrations aient changé infiniment peu. Nous allons la ramener à son état initial par des transformations isothermiques et réversibles.

D'abord, l'anode a perdu un certain poids de métal, et la cathode en a gagné un poids égal; on l'enlèvera à la cathode pour le reporter sur l'anode, ce qui exige un travail négligeable par rapport à celui de la pile.

Il faut en outre ramener les deux compartiments à leur concentration primitive. Rappelons les faits qui servent de définition expérimentale aux nombres de transport (On remarquera que toute cette théorie est indépendante de l'hypothèse des ions) Quand il a passé 96540 ν coulombs, il s'est déposé sur la cathode j cations-grammes, c.à.d. le poids jM. En même temps j' anions-grammes sont mis en liberté, soit le poids $j'A$. Mais de ce poids il n'émigre qu'une fraction $\underline{n'}$ du compartiment cathodique dans le comp. anodique, soit en poids $n'j'A$: n' est le nombre de transport de l'anion; $\underline{n}$ étant celui du cation, on a:

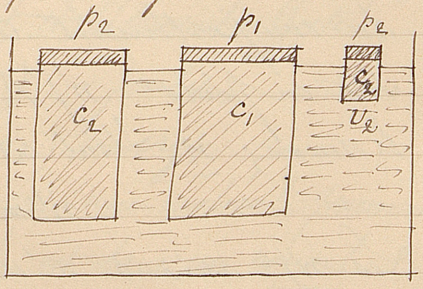
$$n' = 1 - n.$$

Les $\underline{n'j'}$ anions s'unissent, suivant l'hypothèse classique, à $\underline{n'j}$ cations provenant de l'anode attaquée, et composent avec eux n' molécules qui enrichissent le compartiment anodique (n' est une fraction plus petite que 1.)

Pour ramener ce compartiment à l'état primitif, nous lui retirerons un volume v_2 de liquide contenant $n' = 1 - n$ molécules-grammes : sa concentration est c_2 (car elle a infiniment peu varié.) Nous plaçons cette quantité de liquide dans un vase semi-poreux (laissant passer l'eau mais non le sel) plongé dans un récipient d'eau et fermé

par un piston : nous chargeons ce piston de manière que l'eau ne puisse ni entrer dans le vase ni en sortir ; la pression p_2 subie par le liquide est la pression osmotique correspondant à sa concentration c_2.

Quant au reste du contenu du compartiment anodique et à celui du comp. cathodique, nous les versons chacun dans un vase semi-poreux plongé dans l'eau, et nous les maintenons en équilibre osmotique en exerçant sur eux respectivement les pressions p_2 et p_1 correspondant à leurs concentrations c_2 et c_1.



Il faut maintenant ramener le volume v_2 de liquide à la concentration c_1 pour pouvoir le verser dans le compartiment cathodique (car le mélange de 2 liquides inégalement concentrés n'est pas une transformation réversible). Pour cela on exerce sur lui une pression qui varie lentement et d'une manière continue de p_2 à p_1 (Une telle transformation est réversible, car la transformation inverse produit un travail égal et contraire.) Le travail est consommé, donc positif. Soit c la concentration, v le volume et p la pression correspondante à un moment donné ; le travail élémentaire pour la variation de volume (nég) dv sera $\quad - p dv$

et par suite le travail total pour passer du volume v_2 (c_2) au volume v_1 (c_1) : $\quad - \int_{v_2}^{v_1} p\,dv$

La concentration étant devenue c_1, on peut alors verser ce liquide dans le compartiment cathodique de manière à lui rendre le sel qu'il a perdu.

Mais il y a encore une différence avec l'état primitif : le compartiment anodique a perdu et le comp. cathodique a gagné le volume v_1 d'eau ~~(infiniment petit par rapport~~ le volume v_2 ~~à leur propre capacité)~~ Pour ajouter au vase c_2 le petit volume v_2, il suffit d'alléger infiniment peu la pression p_2 (qu'on peut considérer comme constante) et le travail correspondant sera : $\quad - p_2 v_2$.

Pour ~~enlever~~ chasser du vase c_1 le petit volume v_1, il suffit d'augmenter infiniment peu la pression p_1 ; le travail correspondant sera : $\quad + p_1 v_1$.

En résumé, le travail total effectué dans la 2e phase (inverse) est : $\quad p_1 v_1 - p_2 v_2 - \int_{v_2}^{v_1} p\,dv$

Or si l'on intègre par parties :

$$\int_{v_2}^{v_1} p\,dv = p_1 v_1 - p_2 v_2 - \int_{p_2}^{p_1} v\,dp$$

le travail précédent se réduit à : $\quad + \int_{p_2}^{p_1} v\,dp$

C'est le travail osmotique. Écrivons à présent que le travail total du cycle est nul (principe de Carnot) :

$$10^7 . 96540\, v (\pi_2 - \pi_1) + \int_{p_2}^{p_1} v\,dp = 0.$$

Cette équation donne la force électromotrice $(\pi_1 - \pi_2)$; elle prouve que $\pi_1 > \pi_2$, car, puisque $c_1 > c_2$, on a aussi: $p_1 > p_2$; donc l'intégrale est positive.

Nous allons transformer celle-ci en substituant la concentration c au volume v. Le petit vase poreux contient $n' = 1 - n$ molécules-grammes; soit c la concentration équivalente à un moment quelconque; la concentration moléculaire sera $\frac{c}{V}$. Or $\frac{c}{V}$ est le nombre de molécules-grammes qui occupent 1 cmc; nous voyons d'autre part que $(1-n)$ molécules-grammes ~~à la~~ occupent (à la même concentration) le volume v; donc:

$$1 - n = \frac{c}{V} v \qquad v = V \frac{1-n}{c}.$$

Portons cette expression de v dans l'intégrale; le facteur V disparaît, le facteur $(1-n)$ est constant; il vient:

$$10^7 . 96540 (\pi_1 - \pi_2) = (1-n) \int_{p_2}^{p_1} \frac{dp}{c}.$$

Pour calculer cette nouvelle intégrale, il suffit de connaître (expérimentalement) la loi qui relie la pression osmotique p à la concentration c. On pourra ainsi évaluer la force électromotrice de la pile en fonction de p_1 et de p_2, c.à.d. des 2 concentrations.

(Nous avons supposé $(1-n)$ constant, c.à.d. que le nombre de transport est indépendant de la concentration, ce qui est sensiblement vrai.)

On peut se demander si la 1e phase (phase électrique) du cycle est bien réversible. Pour qu'une transformation soit réversible, il faut que le système soit à chaque instant infiniment voisin d'un état d'équilibre. Or la pile n'est pas en équilibre, même à circuit ouvert: car la diffusion suffit à altérer son état. Mais on peut rendre son état aussi voisin qu'on veut de l'état d'équilibre, en faisant ~~le siphon~~ très fin le siphon qui fait communiquer les deux dissolutions; il faudra en même temps le faire très court, pour ne pas augmenter énormément sa résistance. La diffusion tendra vers zéro avec la section du tube.

~~Nous venons~~ d'étudier une pile de concentration à source de cation: cette source est l'électrode métallique. On peut aussi construire des piles de concentration à source d'anion. Une telle pile se compose, par exemple d'une 1e électrode de mercure en contact avec une pâte de calomel ($Hg^2 Cl^2$) baignant dans une solution concentrée (c_1) de KCl; celle-ci communique par un siphon capillaire avec une solution diluée (c_2) de KCl, qui baigne une pâte de calomel et une 2e électrode de mercure. Le calomel dépolarisant est une source pratiquement indéfinie d'anion Cl. En effet, le potassium se rendant à la

(on prend Cl,)
cathode réduit Hg^2Cl^2, et met en liberté Hg qui s'ajoute à la cathode; d'autre part, le chlore se rendant à l'anode se combine avec Hg et reforme du calomel. On peut déterminer a priori le sens du courant: car le cation K, qui est en masse limitée, va naturellement de la solution concentrée à la solution diluée; or le sens de sa marche est celui du courant. Le courant est donc en sens inverse de celui d'une pile à source de cation (p. 146)

Cette pile est plus compliquée que la précédente, et il serait difficile d'évaluer sa force électromotrice. Mais, le calomel étant très peu soluble, on peut négliger la présence des cations Hg et ne pas tenir compte du transport des ions issus de la décomposition de Hg^2Cl^2. On ne considérera donc que la décomposition de KCl et le transport de K.

Soit n le nombre de transport du cation K: cela veut dire que, quand 1 molécule $M^{\alpha}A^{\beta}$ aura été décomposée, le compartiment cathodique se sera enrichi de $n j$ cations et par suite de n molécules ($n < 1$) On ramènera la pile à son état primitif comme dans le cas précédent: seulement c'est au compartiment cathodique (c_2) qu'on enlèvera n molécules pour les rendre au comp. anodique (c_1). Quant au travail électrique (négatif), il sera proportionnel à $\pi_1 - \pi_2$ ($\pi_1 < \pi_2$)

On aboutira ainsi à l'équation :

$$10^7 . 96540 (\pi_1 - \pi_2) = -n \int_{p_2}^{p_1} \frac{dp}{c}.$$

Nous allons appliquer ces formules à l'évaluation de p en fonction de c : nous retrouverons ainsi des résultats obtenus par la théorie des ions, et comme notre méthode en est indépendante, ce sera là une confirmation de cette théorie.

Van't Hoff a montré que la pression osmotique d'une substance chimiquement indifférente et suffisamment diluée dans l'eau est égale à la pression d'un gaz ayant même ~~pression~~ concentration moléculaire. Soit N le nombre de molécules contenues dans 1 litre de dissolution (inverse du volume occupé par 1 molécule-gr.) La pression osmotique est donnée par la formule des gaz parfaits : $p = RTN$.

Mais cette loi simple ne s'applique plus aux électrolytes ; elle est remplacée par la formule :

$$p = iNRT$$

Van't Hoff a cru à tort que i était un coefficient constant pour chaque électrolyte : Arrhenius a trouvé qu'il dépend de la concentration. Seulement, à une dilution infinie, i est voisin de 2 pour les électrolytes binaires, de 3 pour les électrolytes ternaires. En général, si la molécule

est composée de $(j+j')$ ions, on a, pour une dilution infinie : $i = j+j'$.

i est alors constant par rapport à la concentration et à la température. Cette loi est une approximation expérimentale qui n'est nullement fondée sur la théorie des ions, bien qu'elle soit suggérée par elle. On a donc la formule : $p = (j+j')NRT$.

c étant la concentration équivalente, $N = \frac{c}{v}$.

Calculons R, constante des gaz parfaits : 1 molécule de gaz monovalent, à la ~~pres~~ température de 0° C. et à la pression d'1 atmosphère (10^m,33 d'eau), occupe 22,35 litres ; écrivons (en CGS) : $pv = RT$

$$1033 \times 981 \times 22350 = R . 273$$

d'où : $R = 10^7 \frac{2265}{273}$ (v. p. 103)

La formule de p devient :

$$p = 10^7 \frac{2265}{273} T \frac{j+j'}{v} c .$$

Portons cette expression dans les intégrales en dp, et passons des logarithmes népériens aux log. vulgaires en multipliant par 0,4343 ; la formule des piles à source de cation devient définitivement (v. p. 126) :

$$\pi_1 - \pi_2 = 0,0002 T (1-n) \frac{j+j'}{v} \log \frac{c_1}{c_2} .$$

et celle des piles à source d'anion :

$$\pi_1 - \pi_2 = -0,0002 T n \frac{j+j'}{v} \log \frac{c_1}{c_2} .$$

Nous allons voir comment les résultats de l'expérience concordent avec la 2e formule: ce ne sera pas une vérification de la théorie des ions mais bien du principe de Carnot, dont cette formule est déduite. Helmholz était arrivé à la même formule, mais au lieu de $\frac{j+j'}{v}$ il avait trouvé un coefficient constant qui n'était pas entier et par suite n'avait pas de signification simple. On remarquera que, comme: $i < j+j'$, l'approximation: $i = j+j'$ donne ~~par le calcul~~ des nombres trop grands: donc les nombres calculés devront être plus grands que les nombres observés (Nernst). Tous ces électrolytes sont binaires monovalents:

	c_1	c_2	$\pi_2-\pi_1$ observé	$\pi_2-\pi_1$ calculé
HCl	0,105	0,018	0,0710	0,0736
"	0,1	0,01	0,0926	0,0962
HBr	0,126	0,0132	0,0932	0,0940
KCl	0,125	0,0125	0,0532	0,0565
NaCl	0,125	0,0125	0,0402	0,0429
LiCl	0,1	0,01	0,0354	0,0355
NH^4Cl	0,1	0,01	0,0546	0,0554
NaBr	0,125	0,0125	0,0417	0,0425
$NaC^2H^3O^2$	0,125	0,0125	0,066 (?	0,0636
NaOH	0,235	0,03	0,0178	0,0188
NH^4OH	0,305	0,032	0,024 (?	0,0293
KOH	0,1	0,01	0,0348 (?	0,0307

19e leçon

Nous nous proposons de calculer la force électromotrice d'une pile de concentration dans le cas où la dissociation de l'électrolyte n'est pas complète. Nernst y est arrivé, mais par des raisonnements fantaisistes, en supposant des cycles irréalisables et même contraires aux lois de la matière.

Les ionistes (Ostwald) ont eu le tort de considérer le coefficient $\underline{i}$ de Van't Hoff comme constant, même dans le cas d'une dissociation incomplète.

Il est facile de deviner la formule qui convient à ce cas : on peut présumer qu'il faudra remplacer les concentrations brutes c_1 et c_2 par la concentration de la partie de l'électrolyte qui est décomposée en ions ; en d'autres termes α étant le degré de dissociation, on devra multiplier c_1 et c_2 par α. Mais il s'agit de le démontrer.

Pour cela nous invoquerons les actions de masse. Soit $M^j A^{j'}$ la formule moléculaire de l'électrolyte ; chaque molécule décomposée donne j cations M et j' anions A. La loi qui régit l'équilibre chimique des 2 systèmes antagonistes est, comme on sait (p. 77) :

$$\frac{\text{conc. } M^j A^{j'}}{(\text{conc. } M)^j \times (\text{conc. } A)^{j'}} = \text{Constante.}$$

(La concentration de la molécule figure dans la formule parce que les molécules sont supposées en dissolution)
Or 1 molécule-gramme se partage en $(1-\alpha)$ molécules neutres, et en α molécules dissociées, càd. en αj cations et en $\alpha j'$ anions. S'il y a N molécules grammes dans 1 litre, $N = \frac{c}{V}$, et un litre contiendra:
$\frac{c}{V}(1-\alpha)$ molécules, $\frac{c}{V}\alpha j$ cations et $\frac{c}{V}\alpha j'$ anions.
La formule de l'équilibre chimique sera donc:

$$\frac{\frac{c}{V}(1-\alpha)}{\left(\frac{c}{V}\alpha j\right)^{j} \times \left(\frac{c}{V}\alpha j'\right)^{j'}} = C^{te}$$

ou, en faisant rentrer les constantes V, j, j' dans le 2e membre:

$$\frac{c(1-\alpha)}{(c\alpha)^{j+j'}} = C^{te}$$

Telle est l'équation qui donne le degré de dissociation α en fonction de la concentration brute c.

Nous allons d'autre part relier α au facteur i de Van't Hoff, ce qui prouvera que i ne peut être constant, puisqu'il dépendra de c. Selon Arrhenius, la loi des gaz parfaits est vraie pour toutes les substances suffisamment diluées, càd. que, à la même pression, un même volume contient le même nombre de particules ou <u>monades</u>. Si donc, dans la formule

$$p = iNRT$$

le coefficient i est supérieur à 1, c'est qu'il y a plus de monades en présence que de molécules chimiques. Et en effet, 1 molécule-gramme, partiellement décomposée, donne naissance à $(1-\alpha) + \alpha j + \alpha j'$ monades distinctes, de sorte qu'on doit avoir :

$$i = 1 - \alpha + \alpha(j + j')$$

Posons, pour abréger : $j + j' = z$.

La formule de Van't Hoff devient alors :

$$p = RT(1 - \alpha + \alpha z)\frac{c}{V}.$$

Il est naturel de substituer à la concentration brute c la concentration des ions : $\alpha c = \gamma$, seule efficace.

Or la loi de l'équilibre chimique donne, en appelant H la constante : $c = \gamma + H\gamma^z$

On en déduit : $p = \frac{RT}{V}\left[H\gamma^z + z\gamma\right]$

Différentions cette relation :

$$dp = \frac{RT}{V} z\left[H\gamma^{z-1} + 1\right] d\gamma$$

D'où (pour calculer l'intégrale, p. 152) :

$$\frac{dp}{c} = \frac{RT}{V} z \frac{H\gamma^{z-1} + 1}{H\gamma^z + \gamma} d\gamma = RT\frac{z}{V} \cdot \frac{d\gamma}{\gamma}.$$

La formule de la force électromotrice devient par suite (cf p 156) :

$$\pi_1 - \pi_2 = 0{,}0002\, T(1-n)\frac{j+j'}{V} \log\frac{\gamma_1}{\gamma_2}.$$

Pour calculer γ_1 et γ_2 en fonction de c_1 et c_2, on se servira

de l'équation : $H\gamma^z + \gamma = c$
qui est du 2e degré pour les électrolytes binaires ($z=2$), du 3e pour les électrolytes ternaires ($z=3$), etc. Reste à connaître la constante H ; pour cela il faut faire une expérience à une dilution suffisamment grande pour qu'elle corresponde à la valeur limite du coefficient i. (Expériences de cryoscopie ou de tension de vapeur.)
Connaissant i par cette expérience, on en déduira α par l'équation : $i = 1 - \alpha + \alpha(j + j')$
et par suite la valeur de γ correspondant à une valeur particulière de c ; en portant ces valeurs dans l'équation précédente, on en tirera la valeur de H.

Les ionistes ont procédé autrement. Nernst a calculé $\gamma_1\ \gamma_2$ au moyen des conductibilités électriques des solutions de concentrations inégales $c_1\ c_2$. On sait que pour une dilution infinie on a : $\lambda_\infty = u + v$
On admet que pour la concentration $\underline{c}$ on a de même :
$$\lambda_c = \alpha(u + v)$$
Cela suppose que le coefficient de frottement des ions dans l'eau est indépendant de la concentration de l'électrolyte (Cette hypothèse implicite est la base de la théorie d'Arrhenius.)
On en conclut : $\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\alpha_1 c_1}{\alpha_2 c_2} = \frac{\lambda_1 c_1}{\lambda_2 c_2} = \frac{k_1}{k_2}$
En effet on sait que : $\lambda = 10^7 \frac{k}{N_1} = 10^4 \frac{k}{c}$ (v. p. 57.)

k étant la conductibilité spécifique de l'électrolyte.
Or on connaît par expérience le rapport de k_1 à k_2;
Nernst en conclut le rapport de V_1 à V_2.
Par exemple, dans une pile de concentration à électrodes d'argent, formée de 2 solutions de nitrate d'argent au 10e et au 100e; le nombre de transport de l'argent étant 0,52, la force électromotrice observée est: 0,055,
et la force électromotrice calculée: 0,054.

Mais l'hypothèse d'Arrhenius n'est pas rigoureusement vraie. pourtant, comme elle a été vérifiée par certains résultats, elle est approximativement vraie.
Nous admettrons que le coefficient de frottement des ions dépend peu de la concentration; ainsi nous expliquerons à la fois les succès de la théorie des ions et les démentis qu'elle a reçus de l'expérience: car dans certains cas une petite erreur suffit à vicier notablement les résultats.

Tel est le cas de la loi de dilution d'Ostwald qui permet de calculer la conductibilité moléculaire d'un électrolyte en fonction de sa concentration.

Appliquons la loi de masse à un électrolyte binaire ($j+j'=2$); la formule devient simplement:

$$\frac{1-\alpha}{\alpha^2} = Hc.$$

Or dans l'hypothèse d'Arrhenius on a:

$$\lambda = \alpha(u+v) = \alpha\lambda_\infty$$

Substituons dans la formule cette expression: $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$;
il vient:

$$\frac{\lambda_\infty - \lambda}{\lambda^2} = Hc$$

Telle est la formule qui donne λ en fonction de c.

Cette loi réussit parfaitement pour les acides et les bases, faiblement dissociés en ions, car alors λ est très petite par rapport à λ_∞; on retrouve ainsi la loi suivante, comme auparavant: $\lambda\sqrt{c} = \text{Const.}$

Mais elle échoue complètement dans le cas des sels, qui sont fortement dissociés dès les faibles dilutions.

Pour expliquer cet échec apparent de la théorie des ions, il suffit d'admettre une légère variation du coefficient de frottement des ions suivant la concentration.

Soient U et V les vitesses du cation et de l'anion dans la couche inaltérée d'un électrolyte de concentration c. L'intensité (par centimètre carré de section) du courant I est égale, (pour une chute de potentiel de 1 volt par centimètre) d'une part, à $96540\,\alpha c(U+V)$, d'autre part, à: $\frac{\Delta}{R} = \frac{\Delta}{\rho l} = \frac{1}{\rho}$, puisque $\frac{\Delta}{l} = 1$.

Or: $\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_{Hg}} \cdot \frac{\rho_{Hg}}{\rho}$ ~~donc~~ d'autre part: $\frac{1}{\rho_{Hg}} = 10630$, $\frac{\rho_{Hg}}{\rho} = k$, $k = \frac{\lambda c}{10^4}$,

donc: $96540\,\alpha c(U+V) = 10630\,\frac{\lambda c}{10^4}$,

d'où:

$$\lambda = 10^4\,\frac{96540}{10630}\,\alpha(U+V)$$

Pour une dilution infinie, U et V ne sont pas tout à fait les mêmes, et l'on aura ($\alpha = 1$) :

$$\lambda_\infty = 10^{4} \frac{96540}{10630} (U_\infty + V_\infty)$$

On en conclut :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \times \frac{U_\infty + V_\infty}{U + V} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}(1 + \varepsilon)$$

au lieu de la formule : $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$.

On peut s'expliquer pourquoi la loi d'Ostwald réussit dans le cas d'une dissociation imparfaite ; on a en effet :

$$1 - \alpha = \frac{\lambda_\infty - \lambda - \lambda\varepsilon}{\lambda_\infty}$$

Si λ est très différent de λ_∞, $\lambda\varepsilon$ disparaît en regard de $\lambda_\infty - \lambda$, et l'on retrouve la formule d'Ostwald. Si au contraire λ est très voisin de λ_∞, $\lambda\varepsilon$ est du même ordre que $\lambda_\infty - \lambda$, et la formule d'Ostwald est fausse.

Comment peut-on obtenir λ_∞ quand λ en diffère notablement aux concentrations usuelles ? Soit par ex. un acide organique HA, dont on veut calculer le λ_∞. On prend le sel de soude de cet acide : NaA, lequel est presque entièrement dissocié en ions ; on peut donc déterminer par expérience son λ'_∞. Or on a :

$$\lambda_\infty = u_H + v_A$$

$$\lambda'_\infty = u_{Na} + v_A$$

donc : $$\lambda_\infty - \lambda'_\infty = u_H - u_{Na}$$

Connaissant u_H et u_{Na}, on peut calculer λ_∞.

Nous pouvons maintenant évaluer la part qui revient aux électrodes dans la force électromotrice totale d'une pile de concentration. Pour une pile à source de cation, nous avons trouvé (par la thermodynamique) la formule suivante de la différence de potentiel des électrodes (en remplaçant $(1-n)$, nombre de transport de l'anion, par $\frac{v}{u+v}$):

$$\pi_1 - \pi_2 = 0,0002T \frac{j+j'}{V} \cdot \frac{v}{u+v} \log \frac{c_1}{c_2}. \quad (p.156.)$$

Soit φ_1 le potentiel de la solution concentrée, φ_2 celui de la solution diluée; on a identiquement:

$$\pi_1 - \pi_2 = (\pi_1 - \varphi_1) + (\varphi_1 - \varphi_2) + (\varphi_2 - \pi_2)$$

La force électromotrice due au contact des électrodes avec l'électrolyte est: $(\pi_1 - \varphi_1) + (\varphi_2 - \pi_2) =$
$(\pi_1 - \varphi_1) - (\pi_2 - \varphi_2) = (\pi_1 - \pi_2) - (\varphi_1 - \varphi_2)$

Or nous avons obtenu par la théorie des ions la formule de la différence de potentiel au contact de deux solutions du même électrolyte (v. p. 126):

$$\varphi_1 - \varphi_2 = -0,0002T \frac{\frac{j}{V} u - \frac{j'}{V} v}{u+v} \log \frac{c_1}{c_2}$$

Effectuons la différence des 2 expressions:

$$(\pi_1 - \pi_2) - (\varphi_1 - \varphi_2) = 0,0002T \frac{j}{V} \log \frac{c_1}{c_2}$$

Telle est la force électromotrice due aux électrodes. On voit qu'elle n'est pas nulle; elle est même de beaucoup supérieure à celle qui vient du contact des électrolytes: car si nous calculons leur rapport pour un sel monovalent:

$$\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{(\pi_1 - \pi_2) - (\varphi_1 - \varphi_2)} = -\frac{\frac{j}{\nu} u - \frac{j'}{\nu} v}{\frac{j}{\nu}(u+v)} = -\frac{u-v}{u+v} \quad (j=j')$$

~~et~~ nous trouvons que, u et v étant très voisins pour les sels, $(\varphi_1 - \varphi_2)$ est négligeable à l'égard de la force électromotrice due aux électrodes.

20e leçon

La dernière formule obtenue est très remarquable. En effet, tandis que la force électromotrice totale d'une pile de concentration à source de cation ~~est~~ dépend de la nature de l'électrolyte (des nombres n, j, j' et ν), la force électromotrice due au contact de l'électrolyte avec les électrodes (de même métal) ne dépend que de la nature de ce métal, c.à.d. du cation: car il ne figure dans son expression que le rapport $\frac{j}{\nu}$, qui caractérise seulement le cation, car il est l'inverse de sa valence ν.

Ainsi la part qui revient aux électrodes dans la force électromotrice totale ne dépend que de la nature de ces électrodes; et comme la force électromotrice de contact des 2 liquides est très petite en comparaison de celle-là, on peut en général la négliger. Il importerait encore de savoir la part qui revient à chaque électrode: car alors on pourrait calculer a priori la force électromotrice de toutes les piles, même des piles chimiques.

Pour cela, séparons dans la formule les termes relatifs à chacune des électrodes :

$$\pi_1 - \varphi_1 - 0,0002T \frac{j}{v} \log c_1 = \pi_2 - \varphi_2 - 0,0002T \frac{j}{v} \log c_2$$

Chacun des membres de cette équation, étant relatif à une seule électrode, doit être égal à une constante indépendante de la concentration, mais dépendant de la température, de la nature du cation et peut-être de celle de l'anion. Écrivons donc :

$$\pi_1 - \varphi_1 - 0,0002T \frac{j}{v} \log c_1 = 0,0002T \frac{j}{v} \log C_1$$

La force électromotrice due aux deux électrodes ne dépendant que de la nature du cation, on peut supposer que la force électromotrice due à chaque électrode ne dépend pas de la nature de l'anion. Cette hypothèse, assez plausible a priori, est d'ailleurs conforme à l'analogie des gaz et des corps très dilués, qui est un principe de la théorie des ions. De même qu'un liquide ou un solide (phosphore) émet des vapeurs dans l'air ambiant, de même une électrode métallique émet des ions dans l'eau pure ou le liquide qui la baigne. Et de même que la tension maxima de la vapeur d'un liquide est indépendante de la nature du gaz inerte où elle se dégage, de même la concentration des ions métalliques dans le liquide doit être indépendante de la nature des autres

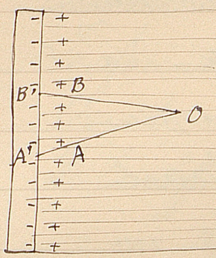
ions qui y sont en dissolution.

La constante C est la concentration maxima des ions émis par l'électrode métallique pour la température donnée. Si elle n'est jamais atteinte, c'est que ces ions sont chargés d'électricité positive et subissent une attraction à distance qui les retient (ce qui n'arrive pas dans les vapeurs.) En effet, d'après la formule :

$$\pi - \varphi = 0{,}0002 T \frac{1}{v_1} \log \frac{c}{C}$$

quand $c = C$, on a : $\pi = \varphi$; c.à.d. qu'il n'y a pas de différence de potentiel entre l'électrode et le liquide. Comme la différence de potentiel change de signe suivant que c est plus grand ou plus petit que C, on peut appeler C la concentration critique. Or, en fait, le cas où $c = C$ ne se présente jamais dans la nature : ou bien C est énorme, à savoir pour les métaux qui décomposent l'eau (Mg), et alors on a toujours $c < C$; ou bien C est infime, à savoir pour les métaux nobles, et alors, si faible que soit la concentration de l'électrolyte, on a toujours $c > C$. Cette énorme disproportion de c et C est d'ailleurs un fait heureux sans lequel on n'aurait sans doute pas découvert les piles chimiques : car on voit que, pour que la force électromotrice $(\pi - \varphi)$ soit notable, par ex. égale à 1 volt, il faut que le rapport $\frac{c}{C}$ soit extrêmement grand ou extrêmement petit.

Expliquons comment se produit la différence de potentiel $\pi - \varphi$.



Considérons une lame de zinc ~~Zn~~ formant la paroi d'un vase électrolytique, de sorte qu'elle est baignée par l'électrolyte sur une seule face. Il émet dans le liquide des ions positifs qui laissent à sa surface une charge égale d'électricité négative. Ils sont repoussés par des forces analogues aux forces capillaires, c.à.d. agissant à très petite distance; mais en même temps ils sont retenus par l'attraction électrique qui s'exerce entre les 2 couches d'électricité contraire, de sorte qu'elles restent très rapprochées (Leur distance serait pour le mercure de 10^{-8} centimètres, d'après Lippmann.) Ces 2 couches sont de densités égales, et leur action est nulle sur tout point extérieur, notamment sur les ions répandus dans le liquide. En effet, considérons un point O et menons de ce point un cône infiniment petit rencontrant la couche des ions en AB et la surface de l'électrode en A'B': l'action de ces 2 surfaces (σ, σ') sur le point O est nulle :

$$\frac{\sigma}{OA^2} - \frac{\sigma'}{OA'^2} = 0,$$

car on a :

$$\frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{OA^2}{OA'^2}.$$

C'est pourquoi l'on n'a pas à tenir compte de ces 2 couches dans le mécanisme de l'électrolyse. Quand les électrodes communi-

quent avec une source d'électricité, ce sont les couches extérieures provenant de cette source, qui agissent sur les ions comme si elles étaient seules, et produisent l'électrolyse. La différence de potentiel des 2 électrodes vient de la source, tandis que la différence de potentiel entre chaque électrode et le liquide vient de la double couche qui forme un condensateur à sa surface.

Pour obtenir la valeur de C_1, il faut faire appel à la théorie électro-capillaire ; or cette théorie est douteuse et sujette à caution, de sorte qu'un désaccord entre elle et la théorie des ions rend suspecte la première plutôt que la seconde.

A cette théorie se rattache la question de la polarisation des électrodes. Il y a toujours polarisation, en ce sens que si, l'on fait passer un courant dans un électrolyte par 2 électrodes du même métal, et qu'on réunisse ensuite les électrodes par un fil, on obtient toujours un courant de sens ~~inverse~~ contraire. Mais la polarisation peut avoir pour siège le liquide ou les électrodes métalliques.

Supposons par exemple que l'on électrolyse du sulfate de zinc avec des électrodes de zinc ; la concentration va croître à l'anode et décroître à la cathode : $c_1 > c_2$. En réunissant les 2 électrodes, on forme une pile de concentration, dans laquelle le courant va de la solution

dilué à la solution concentrée (p. 147), et par conséquent de la cathode à l'anode, en sens inverse du courant primaire. La force électromotrice de polarisation réside donc dans le liquide, et non dans les électrodes; elle dépend seulement de la différence de concentration au contact des 2 électrodes:

$$\pi_1 - \pi_2 = 0{,}0002 T \frac{j}{v} \log \frac{c_1}{c_2}.$$

Il faut tenir compte de ces deux formes de la polarisation dans la mesure de la résistance d'un électrolyte. On définit cette résistance par l'égalité: $\pi_1 - \pi_2 = Ri$,

$\pi_1 - \pi_2$ étant la différence de potentiel des 2 électrodes, et i l'intensité du courant, mesurée en dehors de l'électrolyte. Mais cette définition suppose: 1° que les 2 électrodes sont identiques; 2° que la concentration est la même au contact des 2 électrodes. Or dans la méthode électrométrique, la 1e condition est remplie, mais non la 2e. Dans la méthode de Kohlrausch, au contraire (p. 60), la 1e condition n'est pas remplie, mais la 2e l'est: car les effets des courants alternatifs sur la concentration s'annulent. Aussi, dans la 1e méthode on doit s'efforcer de rendre négligeable la différence des concentrations; dans la 2e méthode, la différence des 2 électrodes. Wien a étudié ces 2 méthodes au point de vue expérimental, et en a fait la critique. Il a trouvé que l'erreur de la méthode de Kohlrausch est insignifiante, étant donnée la fréquence des

courants alternatifs qu'il employait; au contraire l'erreur de la méthode électrométrique n'est pas négligeable, et elle est de plus très variable, en raison des variations accidentelles de concentration qui se produisent au contact immédiat des électrodes; or c'est de ces variations que dépend la force électromotrice de polarisation qui est un élément perturbateur. Les résultats de cette méthode sont donc toujours incertains.

— Nous avons vu que les piles à source d'anion sont plus compliquées que les piles à source de cation. Nous allons retrouver la formule de la force électromotrice des premières en partant des principes établis au sujet des secondes (v. p. 153).

Soit $M^i A^j$ le sel électrolytique (KCl par ex.), dont les concentrations sont c_1 et c_2; soit $M_1^i A^{i'}$ le dépolarisant (calomel) dont les concentrations (inconnues) sont x_1 et x_2 au contact des 2 électrodes (mercure); soit N le nombre des valences échangées entre M_1^i et $A^{i'}$. Calculons la concentration de M_1 et celle de A, au contact de la 1re électrode.

La concentration équivalente de M_1 est : $\frac{i x_1}{N}$.

Celle de l'anion A commun aux 2 sels, se compose de 2 parties : $\frac{i x_1}{N} + \frac{j c_1}{\nu}$

ν étant le nombre des valences échangées entre M^j et A^j.

Il s'agit de déterminer x_1 en fonction de c_1. Pour cela,

invoquons la loi de masse (p. 77) :

$$\left(\frac{ix_1}{N}\right)^i \left(\frac{ix_1}{N} + \frac{i'c_1}{V}\right)^{i'} = \text{Const.}$$

Comme le dépolarisant (calomel) est très peu soluble, on peut négliger x_1 par rapport à c_1 ; il vient simplement :

$$x_1^i \, c_1^{i'} = \text{Const.} = x_2^i \, c_2^{i'}$$

d'où :

$$\frac{x_1}{x_2} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^{-\frac{i'}{i}}$$

Nous pouvons maintenant évaluer la force électromotrice

$$\pi_1 - \pi_2 = (\pi_1 - \varphi_1) + (\varphi_1 - \varphi_2) + (\varphi_2 - \pi_2)$$

Soit C_1 la concentration critique des ions Hg ; $\pi_1 - \varphi_1$ est la force électromotrice due au contact de la 1re électrode de mercure avec les rares ions Hg en suspension :

$$\pi_1 - \varphi_1 = 0{,}0002\,T \frac{i}{N} \log \frac{x_1}{C_1}$$

De même :

$$\varphi_2 - \pi_2 = -0{,}0002\,T \frac{i}{N} \log \frac{x_2}{C_1}$$

Quant à $(\varphi_1 - \varphi_2)$, en négligeant la faible proportion de calomel qui est dissoute, c'est la ~~force électromotrice~~ différence de potentiel entre les 2 dissolutions du sel (KCl), donnée par la formule de Nernst :

$$\varphi_1 - \varphi_2 = -0{,}0002\,T \frac{\frac{i}{V}u - \frac{i'}{V}v}{u+v} \log \frac{c_1}{c_2}$$

En faisant la somme de ces 3 termes, C_1 disparaît :

$$\pi_1 - \pi_2 = 0{,}0002\,T \left[\frac{i}{N} \log \frac{x_1}{x_2} - \frac{\frac{i}{V}u - \frac{i'}{V}v}{u+v} \log \frac{c_1}{c_2}\right]$$

Or, en vertu de l'équation obtenue ci-dessus :

$$i \log \frac{x_1}{x_2} = -i' \log \frac{c_1}{c_2}.$$

Donc

$$\pi_1 - \pi_2 = -0{,}0002\,T \left[\frac{i'}{N} \log \frac{c_1}{c_2} + \frac{\frac{i}{V}u - \frac{i'}{V}v}{u+v} \log \frac{c_1}{c_2}\right]$$

Or $\frac{i'}{N}$ caractérise uniquement l'anion ; c'est l'inverse de sa valence : donc $\frac{i'}{N} = \frac{j'}{V}$.

D'ailleurs : $\frac{j'}{V} + \frac{\frac{j}{V}u - \frac{j'}{V}v}{u+v} = \frac{j+j'}{V} \times \frac{u}{u+v} = \frac{j+j'}{V} . n.$

Il vient finalement :

$$\pi_1 - \pi_2 = -0,0002 T . n . \frac{j+j'}{V} \log \frac{c_1}{c_2} .$$ (v. p. 156)

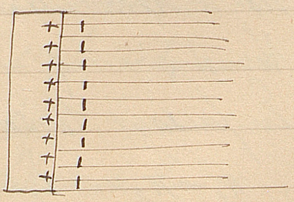
21e leçon

Revenons à la formule de la différence de potentiel entre une électrode et la dissolution d'un sel de même métal :

$$\pi - \varphi = 0,0002 T \frac{j}{V} \log \frac{c}{C}$$ (p. 168)

Dans le cas où $C > c$, cette formule montre que $(\pi - \varphi)$ doit être négatif, c. à d. que le potentiel de l'électrode est inférieur à celui du liquide. Et en effet, on a vu que dans ce cas l'électrode émet dans le liquide des ions positifs.

Dans le cas où $C < c$, le potentiel de l'électrode doit au contraire être supérieur à celui de l'électrolyte. Cela s'explique en admettant que les cations du sel dissous pénètrent dans l'électrode de même métal, s'y désionisent, et lui communiquent leur charge positive, tandis que les anions restent au dehors avec une charge négative égale. Ainsi se forme la double couche, en sens inverse de la double couche du premier cas.



Ce phénomène d'émission et d'absorption des ions, suivant que la concentration du liquide est inférieure ou supérieure à la concentration critique, est analogue à l'évaporation et à la condensation d'un liquide, suivant que sa vapeur a une pression inférieure ou supérieure à la tension maxima.(1) Mais l'analogie n'est pas complète, parce que les ions sont électrisés, et par suite ne peuvent se diffuser dans tout le liquide. La couche double une fois formée neutralise les forces osmotiques ou capillaires par les effets concordants des attractions et répulsions électriques sur les ions qui pourraient la traverser.

Les formules précédentes permettent d'évaluer la solubilité des sels réputés insolubles, qu'il est important de connaître, car on peut en déduire la force électromotrice de certaines piles, laquelle peut être mesurée directement; par là on pourra vérifier les conséquences de l'hypothèse.

La conductibilité spécifique k d'un sel est $\frac{\rho_{Hg}}{\rho}$, les 2 ρ étant les résistances de tronçons égaux de mercure et d'électrolyte. Pour l'évaluer, il faut d'abord déterminer la conductibilité de l'eau soi-disant pure dont on se sert, puis y dissoudre le sel et mesurer la nouvelle conductibilité: la différence de ces 2 conductibilités sera la conductibilité

(1) Robert von Helmholtz a montré qu'une vapeur peut subsister à une pression supérieure à sa tension maxima, quand elle ne contient pas de poussières.

propre du sel. La conductibilité équivalente est (p 57):

$$\lambda = \frac{10^7 k}{N}$$

C'est aussi la conductibilité moléculaire pour les 3 sels: $AgCl$, $AgBr$, AgI, qui sont monovalents.

On peut calculer leur solubilité au moyen de la formule précédente. Comme ils sont très peu solubles, on doit les supposer entièrement dissociés en leurs ions. On connait:

$$\lambda = u + v \qquad \text{(v. p 72).}$$

On détermine par expérience la conductibilité k (à 18°); on en conclut N, nombre d'équivalents-grammes dissous dans 1 litre, qu'on peut prendre pour mesure de la solubilité moléculaire s. Pour le chlorure d'argent,

$$s = 1{,}17 \times 10^{-5} \quad \text{à } 18°.$$

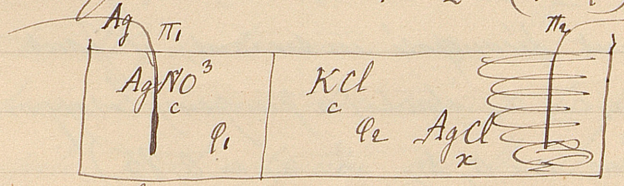
Pour le bromure et l'iodure d'argent, on trouve des nombres beaucoup plus faibles, qui sont sujets à caution, car la conductibilité propre du sel, étant alors aussi faible que celle de l'eau pure, rentre dans l'ordre des erreurs d'expérience.

La connaissance de ces nombres permet de déterminer la force électromotrice d'une pile de concentrations beaucoup plus forte que celles que nous avons étudiées jusqu'ici. Sans doute, la force électromotrice de celles-ci pouvait, théoriquement, devenir aussi grande qu'on le voulait:

il suffisait de diluer de plus en plus l'une des dissolutions. Mais à mesure que la concentration diminue, la résistance augmente énormément, et le courant devient insensible ; on n'obtient plus qu'une pile sans débit.

Voici la pile imaginée et étudiée par Goodwin : une 1e électrode d'argent plonge dans une dissolution de nitrate d'argent à la concentration équivalente c ; celle-ci est en contact avec une dissolution de chlorure de potassium à la même concentration, dans laquelle baigne une pâte de chlorure d'argent qui entoure la 2e électrode d'argent. On va voir que c'est la solubilité de $AgCl$ qui détermine la force électromotrice de cette pile, et que le courant intérieur passe de l'argent dilué à l'argent concentré.

On a identiquement : $\pi_1 - \pi_2 = (\pi_1 - \varphi_1) + (\varphi_1 - \varphi_2) + (\varphi_2 - \pi_2)$



On peut négliger $\varphi_1 - \varphi_2$; en effet, les 2 électrolytes $AgNO^3$ et KCl sont à la même concentration équivalente ; on a donc, par la formule de Max Planck (p. 139) :

$$\varphi_1 - \varphi_2 = 0{,}0002\,T \log \frac{u_2 + v_1}{u_1 + v_2}$$

Or u_1 et v_1 (de $AgNO^3$) et u_2 et v_2 (de KCl) ont à peu près la même différence, de sorte que $\frac{u_2 + v_1}{u_1 + v_2}$ est voisin de l'unité, et

par suite le logarithme est voisin de zéro ; $\varphi_1 - \varphi_2$ est donc négligeable. Pour évaluer $\pi_1 - \varphi_1$, on admet que les ions Ag ont une concentration critique C_1 qui ne dépend pas de la nature des autres ions : c'est là l'hypothèse dont nous partons, et que nous vérifierons par ses conséquences. On a :

$$\pi_1 - \varphi_1 = 0,0002\, T \log \frac{c}{C_1}$$

Pour l'autre électrode, soit $\underline{x}$ la solubilité équivalente de AgCl dans KCl (beaucoup plus faible encore que dans l'eau pure). On aura par la même formule :

$$\varphi_2 - \pi_2 = -\,0,0002\, T \log \frac{x}{C_1}$$

Ajoutons pour avoir la force électromotrice totale :

$$\pi_1 - \pi_2 = 0,0002\, T \log \frac{c}{x}$$

Elle est assez considérable, parce que $\underline{x}$ est extrêmement petit par rapport à $\underline{c}$. Seulement, comme $AgNO^3$ n'est que partiellement décomposé en ses ions, il faut remplacer c par $\alpha_1 c$, α_1 étant (à peu près) le rapport de λ_c à λ_∞ (Pour $c = 0,1$, $\alpha_1 = 0,85$.)

D'autre part, nous allons calculer $\underline{x}$ en fonction de la solubilité s de AgCl (nombre d'équivalents-grammes dissous dans 1 cmc. d'eau pure.) Pour cela, il faut invoquer la loi des actions de masse. (1 molécule) AgCl solide donne naissance à 1 cation Ag et à 1 anion Cl. Au voisinage de la 2e électrode, il y a donc $\underline{x}$ cations Ag ; mais il y a

$(c+x)$ anions Cl, provenant tant de KCl que de AgCl. La loi de l'équilibre chimique est donc:

$$x(c+x) = \text{Const.}$$

Comme cette constante est indépendante de la concentration c de KCl, elle est la même que dans l'eau pure où l'on aurait s cations et s anions; donc:

$$x(c+x) = s^2$$

ou, comme x est négligeable par rapport à c:

$$cx = s^2 \qquad x = \frac{s^2}{c}.$$

Mais il faut remarquer que KCl n'est pas entièrement dissocié; il faut remplacer c par $\alpha_2 c$ (Pour $c = 0,1$, $\alpha_2 = 0,82$) Donc:

$$x = \frac{s^2}{\alpha_2 c}.$$

La formule de la force électromotrice devient finalement:

$$\pi_1 - \pi_2 = 0,0002\, T \log \frac{\alpha_1 \alpha_2\, c^2}{s^2}.$$

Pour $t = 18°$, on trouve: $\pi_1 - \pi_2 = 0,44$ volt.

Goodwin a mesuré directement la force électromotrice de sa pile, et il a trouvé qu'elle est de 0,46 volt. C'est une concordance très satisfaisante.

Si l'on suppose $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ (dissociation complète) la formule ~~des~~ se simplifie:

$$\pi_1 - \pi_2 = 0,0002\, T \log \frac{c^2}{s^2}.$$

Elle peut servir à déterminer la solubilité équivalente des corps réputés insolubles. Goodwin l'a appliquée aux 3 sels

$AgCl$, $AgBr$, AgI, à 25°. Il a trouvé les nombres suivants, que nous comparons à ceux que Kohlrausch et Rose ont obtenu par des expériences et des mesures directes :

	Goodwin	Kohlrausch et Rose
$AgCl$:	$1,25 \times 10^{-5}$	$1,44 \times 10^{-5}$
$AgBr$:	$6,66 \times 10^{-7}$	$20,90 \times 10^{-7}$
AgI :	$0,97 \times 10^{-8}$	$.60 \times 10^{-8}$

La concordance n'est suffisante que pour $AgCl$; mais cela tient à ce que la méthode de Kohlrausch n'est plus applicable aux 2 autres sels ; elle doit d'ailleurs donner des nombres trop grands, car la moindre impureté mêlée aux sels accroît énormément leur solubilité apparente. Un autre expérimentateur a obtenu, par la même méthode, des résultats tout différents, ce qui prouve qu'elle est peu sûre. — Au contraire, la méthode de calcul de la solubilité a cet avantage paradoxal, que l'inconnue est d'autant mieux déterminée qu'elle est plus petite, parce que l'erreur relative est alors moindre.

Goodwin a composé des piles où la 1e électrode baigne dans du $AgCl$ dissous dans KCl, et la 2e électrode baigne dans du $AgBr$ dissous dans KBr [On ne dissout pas les sels d'argent dans l'eau pure à ~~la même~~ concentration, parce que la résistance serait trop grande et la pile trop faible de débit, la force

électromotrice ne dépend pas d'ailleurs des dissolvants KCl et KBr, mais uniquement de la solubilité de AgCl et AgBr; la différence de potentiel entre les 2 liquides, $\varphi_1 - \varphi_2$, est toujours négligeable. Soit x_1 la solubilité de AgCl dans KCl, x_2 celle de AgBr dans KBr; la formule générale donne:

$$\pi_1 - \pi_2 = 0,0002T\left(\log\frac{x_1}{C} + \log\frac{C}{x_2}\right)$$
$$= 0,0002T\log\frac{x_1}{x_2}.$$

Comme $x_1 > x_2$, on doit avoir: $\pi_1 > \pi_2$. Le courant intérieur de la pile va encore de Ag dilué à Ag concentré.
Nous allons calculer x_1 et x_2 par la loi de l'action de masse. Soient s_1, s_2 les solubilités de AgCl et AgBr dans l'eau pure; on a comme précédemment:

$$x_1(c+x_1) = s_1^2 \qquad x_2(c+x_2) = s_2^2$$

d'où l'on tire, par approximation:

$$x_1 = \frac{s_1^2}{c} \qquad x_2 = \frac{s_2^2}{c}.$$

Il vient en définitive:

$$\pi_1 - \pi_2 = 0,0002T\log\frac{s_1^2}{s_2^2}.$$

Or on connaît s_1 et s_2 par les expériences de Goodwin. On peut donc calculer le 2e membre et le comparer aux valeurs observées pour le 1er. Voici les résultats:

AgCl, AgBr	c	$\pi_1 - \pi_2$ observé	$\pi_1 - \pi_2$ calculé
"	0,1	0,149	0,1507
"	0,05	0,148	0,1507

	c	$\pi_1 - \pi_2$ observé	$\pi_1 - \pi_2$ calculé
AgBr, AgI	0,1	0,217	0,216
"	0,05	0,218	0,216

La concordance est extrêmement remarquable, et confirme l'hypothèse faite.

22e Leçon

Stas avait fait des recherches sur la solubilité du chlorure et du bromure d'argent (Annales de Chimie et de Physique, 1874.) Il distinguait 3 états du chlorure d'argent: floconneux, pulvérulent et grenu. Le 1er, ~~instable~~ obtenu par réaction d'un chlorure alcalin sur $AgNO^3$, est instable, et se transforme en ~~floconneux~~ pulvérulent.

AgCl (à 20°)	Solubilité (grammes par litre)
floconneux	0,0140 à 0,0135
pulvérulent	0,0007
grenu	0,0005

Pour comparer ces résultats à ceux de Goodwin, il faut diviser ces nombres par l'équivalent AgCl = 143,5.

Pour le floconneux, on trouve: $\frac{0,0140}{143,5} = 10^{-4}$

Mais Goodwin a dû opérer sur le pulvérulent, seul stable.

Pour le pulvérulent: $\frac{0,0007}{143,5} = \frac{7 \cdot 10^{-4}}{14 \cdot 10} = 0,5 \times 10^{-5}$

Ce nombre se rapproche assez de celui de Goodwin: $1,25 \times 10^{-5}$

Pour AgBr à 20°, Stas a obtenu un nombre presque égal à celui de Goodwin: coïncidence merveilleuse, si elle

n'est pas fortuite : $0^{gr},0001$ à $0,0002$ par litre.
Divisons par l'équivalent 188 : $\frac{0,0001}{188} = 5,3 \times 10^{-7}$
$\frac{0,0002}{188} = 10,6 \times 10^{-7}$
Or Goodwin a trouvé : $6,66 \times 10^{-7}$.

Remarque. Dans la 2e série de ses expériences, Goodwin a calculé la force électromotrice des piles au moyen des solubilités obtenues séparément dans la 1e série. Le succès prouve simplement qu'on a eu raison de négliger la force électromotrice due au contact des 2 liquides, mais ne confirme nullement la théorie des ions.

Nous allons expliquer par la théorie des ions les piles de Becquerel, composées d'un acide et d'une base, où plongent des électrodes de platine; leur force électromotrice assez notable ($0^{v},74$) s'explique par l'extrême inégalité du nombre des ions H au voisinage des deux électrodes. Rappelons que Kohlrausch, ayant trouvé pour la conductibilité de l'eau pure à 18° : $0,04 \times 10^{-10}$, en a déduit le nombre d'ions-grammes libres de H par litre :

$$N_1 = 0,9 \times 10^{-7}$$ (v. p. 75)

Le nombre d'ions-grammes libres de OH est $17 N_1$.
Au moyen de ces nombres, on pourrait calculer la force électromotrice d'une pile de Becquerel et la comparer à

la force électromotrice mesurée à l'électromètre. Mais nous suivrons la marche inverse: de la force électromotrice observée nous déduirons la valeur de N_1, et nous la comparerons à la valeur trouvée par Kohlrausch.

Voici la théorie de cette pile, faite par Ostwald et Nernst. Les électrodes sont en platine platiné; on les a plongées dans une atmosphère d'hydrogène, à la même pression. Nernst et Tammann ont montré que la quantité d'hydrogène absorbée par le platine est une fonction définie de la pression. On a donc en somme deux électrodes identiques formées d'hydrogène neutre (H^2):

$$+\ \text{cathode}\ \underset{\pi_1}{Pt + H^2} \left| \underset{\varphi_1}{\overset{HCl}{\text{normal}}} \right| \underset{\varphi'}{\overset{NaCl}{c = 0,5}} \left| \underset{\varphi_2}{\overset{NaOH}{\text{normal}}} \right| \underset{\pi_2}{Pt + H^2}\ -\ \text{anode}$$

Entre les 2 dissolutions normales d'acide chlorhydrique et de soude se forme du chlorure de sodium, à raison de 1 équivalent de NaCl pour 2 équivalents, un d'acide, un de base; sa concentration est donc de 0,5 normal. On va voir que le courant intérieur de la pile va de la base à l'acide.

L'hydrogène neutre, quittant l'anode, s'ionise en se dissolvant:

$$H^2 \text{ neutre} = \overset{+}{H} + \overset{+}{H}$$

il décompose NaOH en Na + et OH −, et forme de l'eau avec OH. Il reste quelques ions H qui se dirigent vers la cathode avec ~~les~~ (de nombreux) ions Na. Ceux-ci rencontrent les ions Cl

et se combinent avec eux, mettant en liberté un grand nombre de cations H. Ceux-ci pénètrent dans le platine de la cathode, s'y désionisent pour former H^2 neutre, et dégagent ainsi de l'électricité positive. En résumé, ce sont les ions H, rares du côté de l'anode et abondants du côté de la cathode, qui produisent le courant. La concentration des ions H est c dans HCl; elle est x (beaucoup plus faible) dans NaOH. La concentration critique C_i est la même pour les 2 électrodes, puisque par hypothèse elle ne dépend que du cation de même nature (H.) Evaluons la force électromotrice en faisant la somme des différences de potentiel. Nous serons obligé d'invoquer une formule de Planck que nous n'avons pas démontrée. On a vu qu'un acide a un potentiel plus faible qu'un sel de même anion, à concentration égale (p. 141.) Cela est encore vrai, suivant la théorie de Planck (v. p. 134) pour les concentrations 1 et 0,5, de sorte que l'on a: $\varphi_1 < \varphi'$.

D'après les calculs de Nernst: $\varphi_1 - \varphi' = -0^v,0392$

$$\varphi' - \varphi_2 = 0^v,0262$$

D'autre part on a pour $t = 17$ ou $T = 290$ (v. p. 174):

$$\pi_1 - \varphi_1 = 0,0575 \log \frac{c}{C_i}$$

$$\varphi_2 - \pi_2 = -0,0575 \log \frac{x}{C_i}$$

Or Ostwald et Max Le Blanc ont trouvé en moyenne:

$$\pi_1 - \pi_2 = 0,74 \text{ volt}$$

Substituons dans la formule de $(\pi_1 - \pi_2)$ les quantités connues afin de déterminer x :

$$0,74 + 0,0392 + 0,0262 = 0,0575 \log \frac{c}{x}$$

On trouve : $\log \frac{c}{x} = 14$ $\qquad \frac{c}{x} = 10^{14}$.

On voit que c'est x qui détermine la force électromotrice de la pile en raison de sa petitesse même. ~~Pour~~ Or x est la concentration de H dans NaOH, laquelle est encore plus faible que dans l'eau pure. Pour la déterminer, faisons appel à la loi des actions de masse :

$$H^2O = H + OH$$

H^2O, corps condensé, ne compte pas ; la concentration de H est x, celle de OH, provenant à la fois de H^2O et de NaOH, est $(c+x)$; on doit avoir :

$$x(c+x) = \text{Const} = z^2$$

z étant la concentration des ions H et OH dans l'eau pure.

On en tire : $\quad x = \frac{z^2}{c}$.

Il vient alors : $\quad \frac{c^2}{z^2} = 10^{14} \qquad \frac{c}{z} = 10^7$

et enfin : $\quad z = c.10^{-7}$

Or, si HCl est complètement dissocié, $c = 1$; on a alors :

$$z = 10^{-7}$$

Si l'on considère la concentration efficace αc, $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = 0,8$ pour HCl ; alors : $\quad z = 0,8 \times 10^{-7}$

Ces deux nombres comprennent celui de Kohlrausch :

$$N_1 = 0,9 \times 10^{-7}$$

C'est donc une concordance parfaite, et une confirmation de la théorie de Planck.

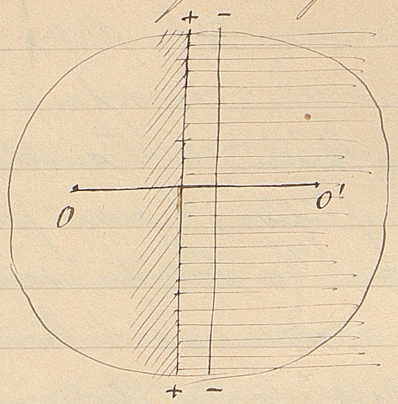
Pour expliquer d'autres piles de Becquerel, il faut admettre que les électrodes sont chargées d'oxygène. Or la loi de concentration de l'oxygène est mal déterminée. D'autre part, la force électromotrice de ces piles est oscillante, sans doute par suite d'inégalités de concentration.

Détermination des différences de potentiel au contact des électrodes et des électrolytes.

Helmholtz a expliqué la force électromotrice de contact par l'hypothèse d'une couche double à la surface des deux corps. La théorie des ions rend compte de la formation de cette couche double.

Quand un électrolyte est en contact avec une électrode de métal non attaquable, le métal est électrisé positivement, et entouré d'une couche d'anions négatifs, soit δ la distance des 2 couches d'électricités contraires. Prenons de part et d'autre 2 points O, O', situés sur une même normale à égale distance de la double couche, et dont la distance soit très grande par rapport à δ ; entourons ces 2 points d'une sphère ayant

pour centre le milieu de OO' et un rayon très grand par rapport à OO'. Cette sphère sera encore imperceptible et de grandeur microscopique, vu la petitesse de δ (pour le mercure et l'acide sulfurique, $\delta = 1,4 \times 10^{-8}$.)



Pour évaluer la différence de potentiel entre le métal et l'électrolyte, calculons le potentiel φ au point O et le potentiel φ' au point O':
$$\varphi = \Sigma \frac{m}{r}, \qquad \varphi' = \Sigma \frac{m}{r'}.$$
Pour les masses électriques extérieures à la sphère, on peut considérer r et r' comme égales; donc le potentiel de ces masses est le même pour les 2 points O et O', soit V_1.

D'autre part, il n'y a pas d'électricité à l'intérieur de l'électrode métallique (conductrice). En admettant que l'électrolyte est homogène en dehors de la couche double, l'action des anions négatifs et celle des cations positifs se neutralisent sur chacun des points O et O'. Il ne reste donc que l'action de la partie de la couche double comprise à l'intérieur de la sphère. Par raison de symétrie, et δ étant très petit par rapport à OO', l'action sur O est symétrique de celle sur O'; les parties correspondantes du potentiel sont

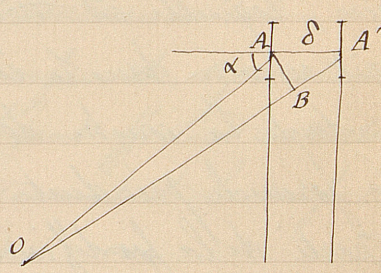
donc respectivement : $+V_2$ et $-V_2$; de sorte qu'on a :

$$\varphi = V_1 + V_2 \qquad \varphi' = V_1 - V_2$$

d'où : $$\varphi - \varphi' = 2V_2.$$

Il suffit de calculer V_2.

23e leçon



Considérons 2 éléments égaux des 2 couches, l'un en face de l'autre, de surface $d\sigma$; soit $+e$ la densité superficielle de la couche positive, $-e$ celle de la couche négative ; les charges respectives sont $+e\,d\sigma$, $-e\,d\sigma$. Joignons le point O aux centres des 2 éléments, A, A' : le potentiel fourni par les 2 éléments est :

$$dV_2 = \frac{e\,d\sigma}{OA} - \frac{e\,d\sigma}{OA'} = e\,\frac{OA' - OA}{OA.OA'}\,d\sigma$$

Or on a, à des infiniment petits près d'ordre supérieur :

$$OA = OA' = r \qquad OA' - OA = A'B = \delta\cos\alpha$$

$$\frac{OA' - OA}{OA.OA'}\,d\sigma = \frac{\delta\cos\alpha}{r^2}\,d\sigma$$

Soit $d\omega$ l'angle solide sous lequel on voit du point O l'un des éléments $d\sigma$, on a : $r^2 d\omega = d\sigma . \cos\alpha$

Pour obtenir V_2, il faut intégrer dans les limites de la sphère :

$$V_2 = e\delta \int \frac{\cos\alpha\, d\sigma}{r^2} = e\delta \int d\omega = \varepsilon\delta\omega$$

ω est l'angle solide sous lequel le point O voit un grand cercle de la sphère ; or sa distance à ce cercle est infiniment petite par rapport au rayon ; donc $\omega = 2\pi$ (hémisphère)

Il vient finalement: $V_2 = 2\pi e \delta$,

et par suite: $\varphi - \varphi' = 4\pi e \delta$.

<u>Remarque</u>. Cette formule suppose seulement que la densité superficielle <u>e</u> est constante à l'intérieur de la sphère, laquelle est très petite. La démonstration subsisterait encore dans le cas où <u>e</u> ne serait pas constante dans toute la couche double.

La formule précédente est écrite dans le Sy. El. St. car on est parti de la ~~for~~ définition électrostatique du potentiel ($V = \Sigma \frac{m}{r}$, ~~sans co~~ en faisant $k = 1$.) Donc <u>e</u> doit être évaluée en unités El. St. et non pas en coulombs. Si l'on veut évaluer $(\varphi - \varphi')$ en volts, il faut ~~multiplier~~ se rappeler que 300 ~~1~~ volts valent ~~300~~ 1 unité El. St. et écrire:

$$(\varphi - \varphi')^{\text{volts}} = 300 \times 4\pi e \delta$$

Cette formule ressemble à celle des condensateurs; mais elle ne suppose nullement qu'il y ait équilibre d'électricité; elle suppose simplement que la distribution dans l'électrolyte est uniforme, et qu'il n'y a pas d'électricité dans le métal, ce qui est vrai même quand le courant passe.

Pour évaluer la différence de potentiel au contact d'un métal et d'un électrolyte, il faut faire varier la double couche, et constater les déformations correspondantes de

la surface ; pour cela, il faut employer une électrode fluide ; il n'y a qu'un métal liquide, le mercure, qui puisse servir d'électrode ; mais il fournit une grande variété, grâce aux amalgames, qui se comportent exactement comme des électrodes solides de même métal.

On sait que pour déformer la surface de séparation de deux liquides non miscibles il faut effectuer un certain travail, proportionnel à l'accroissement de la surface :

$$\mathcal{C} = A(S - S_0)$$

A étant la tension superficielle, qui dépend de la nature des deux liquides en contact.

Soit une goutte de mercure isolée dans un électrolyte : au bout d'un certain temps (parfois très long) il s'établit une certaine différence de potentiel $\psi_0 = \pi_0 - \varphi_0$ que nous appellerons force électromotrice normale. Ainsi, dans l'électromètre capillaire, il faut souvent des heures pour que le mercure reprenne son niveau définitif, c.à.d. pour que la couche double une fois isolée revienne à l'équilibre stable. Or cela ne peut se faire que par des échanges de ions ; pour que la charge positive du mercure augmente, il faut qu'il absorbe des cations libres (on admet qu'il y en a toujours en suspension dans l'électrolyte). Les phénomènes de polarisation dépendent donc de la vitesse d'entrée et de

sortie des ions, qu'on peut définir : la masse des ions qui passent ~~par~~ dans l'unité de temps par l'unité de surface.

On peut considérer à ce sujet deux cas extrêmes.

1er cas : La vitesse d'entrée des ions est très grande par rapport à la vitesse de déformation de la surface. Alors les ions viendront instantanément compléter la couche double qui s'agrandit, de sorte que les potentiels π_0 du mercure et φ_0 de l'électrolyte resteront les mêmes. La force électromotrice normale se maintiendra donc constante malgré la déformation, si rapide qu'elle soit.

2e cas : La vitesse d'entrée des ions est très petite par rapport à la vitesse de déformation. Alors les ions n'auront pas le temps de venir renforcer la couche double : la charge restera la même, et comme la capacité augmente avec la surface, ~~le potentiel~~ la différence de diminue : on a :

$\psi = 4\pi e \delta$ au lieu de : $\psi_0 = 4\pi e_0 \delta_0$

et d'autre part : $e_0 S_0 = q = e S$.

En supposant que l'épaisseur de la couche double reste la même : $\delta = \delta_0$, il vient : $\dfrac{\psi}{\psi_0} = \dfrac{S_0}{S}$.

Ainsi la force électromotrice varie en raison inverse de la surface de contact.

En général, la vitesse des ions sera d'un ordre de grandeur comparable à la vitesse de déformation, et l'on aura un cas

intermédiaire entre les deux cas-limites que nous venons de définir. L'interprétation du phénomène devra varier suivant les cas.

Pour évaluer la force électromotrice normale entre le mercure et un électrolyte, on fait écouler le mercure de l'électromètre capillaire à travers cet électrolyte, et l'on relie les deux mercures (supérieur & inférieur) à un électromètre (capillaire ou autre).

Si le 1er cas-limite a lieu, la goutte en s'enflant garde son potentiel, parce que la couche double augmente à mesure par l'afflux des ions. Le mercure supérieur conserve donc son potentiel après la séparation de la goutte. Celle-ci en tombant emporte sa couche double, dont la charge pourrait accroître la différence de potentiel de la surface inférieure; mais aussitôt une masse équivalente d'ions est mise en liberté, ce qui neutralise l'apport de la goutte. Le mercure inférieur reste donc au même potentiel. Les différences de potentiel étant constantes et égales à la force électromotrice normale φ_0, l'électromètre n'accuse aucune différence de potentiel entre les 2 mercures; ~~mais~~ et on n'en peut rien conclure touchant la valeur de φ_0.

Si au contraire c'est le 2e cas-limite qui a lieu, chaque goutte emportant de l'électricité positive diminue la charge

du mercure supérieur, que les ions n'ont pas le temps de reconstituer, de sorte que celle-ci finit par s'annuler (du moins pour une ~~certaine~~ grande vitesse d'écoulement. On sait qu'il faut que l'écoulement ait une certaine vitesse pour que l'électromètre donne des indications constantes.) La couche double étant nulle, la différence de potentiel est aussi nulle pour la surface supérieure. La goutte n'étant pas chargée d'électricité ne modifie pas la différence de potentiel de la surface inférieure, laquelle reste égale à la force électromotrice normale φ_0. C'est donc aussi la différence de potentiel entre les deux mercures, qu'accuse l'électromètre (si les fils de communication sont de même nature.) Ainsi, dans ce cas-limite et dans ce cas seulement, l'électromètre mesure la force électromotrice normale φ_0.

La théorie des phénomènes électrocapillaires n'est vraie que dans ce cas extrême. En supposant implicitement que ce 2e cas est toujours réalisé, si le 1er cas a lieu de ce que l'électromètre reste au zéro on conclut à tort que la force électromotrice normale est nulle. C'est ainsi qu'on a cru trouver qu'il n'y a pas de différence de potentiel entre un électrolyte et une électrode de même métal (mercure ou amalgame équivalant au métal.)

Cela peut s'expliquer en supposant que dans ce cas les ions passent de l'un à l'autre avec une vitesse infinie, et cette hypothèse est d'accord avec ce fait, que le moindre courant décompose un sel avec des électrodes de même métal que ce sel, tandis qu'avec d'autres électrodes il ne passe que pour une force électromotrice suffisamment grande.

24e Leçon

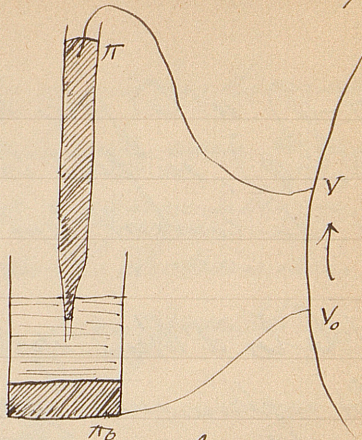
La méthode précédente des électrodes à gouttes (Ostwald, 1887) donne toujours des résultats plus faibles que la méthode statique de l'électromètre capillaire. Cela tient à ce que la pointe capillaire plonge dans l'électrolyte ; or elle laisse échapper, non des gouttes, mais une veine liquide qui ne se résout en gouttes que plus bas. Paschen a montré qu'on obtient des résultats plus justes en plaçant la surface libre de l'électrolyte juste à la hauteur où la veine se résout ; et que si on l'élève, l'électromètre indique une différence de potentiel moindre. Cela s'explique par la théorie des ions : si la veine liquide est en contact avec l'électrolyte, elle se charge de cations de mercure (Warburg a montré que l'acide sulfurique dissout une petite quantité de mercure) en proportion de la longueur qu'elle parcourt dans le liquide. Plus la

double couche se forme, moins la différence de potentiel s'écarte de la force électromotrice normale. ~~Seulement~~ Mais Paschen a le tort de croire que dans la disposition qu'il adopte il ne se forme pas de double couche; elle est seulement moins forte. On peut s'étonner que pendant le passage de la veine à travers le liquide la double couche ait le temps de se former; mais on sait qu'en raison de la charge énorme des ions il suffit d'une infime quantité d'ions pour former une double couche notable.

Ainsi la méthode de l'électrode à gouttes est sujette à caution, surtout quand le mercure coule à travers un sel (et non plus un acide.) En effet ~~le métal~~ les cations métalliques du sel tendent à pénétrer dans le mercure, et forment à sa surface un amalgame possédant les propriétés du métal, de sorte qu'on a en réalité une électrode du même métal que le sel; or on sait que dans ce cas l'électromètre ne peut rien indiquer. Il convient de recourir à une méthode un peu plus sûre, mais où il faut toujours tenir compte de la vitesse de rentrée des ions.

<u>Méthode statique, par l'électromètre capillaire</u>.

Les 2 mercures sont reliés à un <u>compensateur</u> c.à.d. à un fil parcouru par un courant ~~constant~~ d'intensité connue I, sur lequel les points d'attache peuvent être



déplacés. On s'arrange pour que le mercure inférieur soit à un potentiel plus élevé que le mercure supérieur. La différence de potentiel est facile à évaluer, le courant dérivé qui traverse l'électromètre étant négligeable, en raison de l'énorme résistance de l'électrolyte dans le tube capillaire. Soit R la résistance du compensateur entre les 2 points d'attache, on a :

$$V_0 - V = RI$$

D'autre part, soient π_0 et π les potentiels des deux mercures ; si les fils sont de même nature et ont une résistance négligeable, leurs différences de potentiel au contact du mercure se détruisent, et l'on a :

$$\pi_0 - \pi = V_0 - V = P$$

P étant la force électromotrice de polarisation. Or, même à l'état d'équilibre, l'instrument est traversé par un courant très faible ; donc l'électrolyte n'est pas au même potentiel en tous ses points. Soit φ_0 son potentiel au contact du mercure inférieur, φ au contact du mercure supérieur ; on aura identiquement :

$$P = (\pi_0 - \varphi_0) + (\varphi_0 - \varphi) + (\varphi - \pi)$$

$(\pi_0 - \varphi_0)$ est la force électromotrice normale de contact ψ_0 ;

$(\pi - \varphi)$ est la force électromotrice altérée ψ. Quant à $(\varphi_0 - \varphi)$, on peut l'évaluer en fonction de l'intensité i du courant qui traverse l'électrolyte, de résistance r :

$$\varphi_0 - \varphi = ri$$

(La loi d'Ohm appliquée aux électrolytes n'est pas une loi expérimentale, mais une hypothèse invérifiable, confirmée seulement par ses conséquences.) Ainsi :

$$P = \psi_0 + ri - \psi .$$

Dans le 1er cas extrême, il est facile de voir que l'électromètre ne donnera aucune indication. Par exemple, supposons que l'électrolyte soit un sel de mercure ; on détermine la résistance de un électrolyte en y plongeant des électrodes de même métal et en mesurant leur différence de potentiel P à l'électromètre : on invoque ainsi la formule $P = ri$

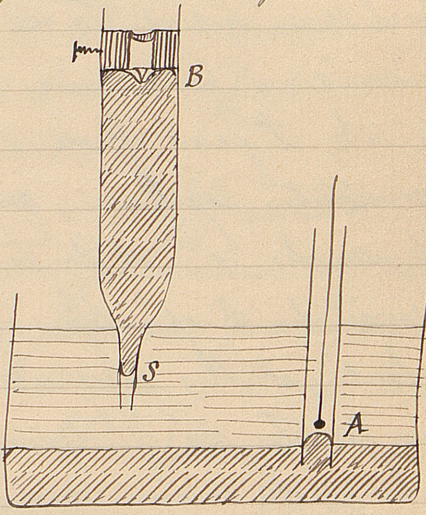
Par conséquent on doit nécessairement avoir :

$$\psi = \psi_0 .$$

On ne peut donc pas modifier la différence de potentiel normale. Cela tient à la vitesse de rentrée des ions : la couche double altérée se reforme instantanément. Mais il n'en faut pas conclure qu'elle n'existe pas.

Le 2e cas extrême, seul étudié par M. Lippmann, est celui où les ions ne passent que très lentement

(s'ils ne passaient pas du tout, il n'y aurait pas de couche double.) Pour nous placer dans le cas limite, nous supposerons que la surface du mercure est imperméable à l'électricité. Nous allons effectuer sur l'électromètre capillaire une expérience imaginaire, mais possible.



On charge le mercure inférieur d'électricité positive; on a ménagé en A un tube capillaire à bout libre, où le mercure monte en formant un ménisque convexe chargé d'électricité positive (indépendamment de la couche double qui existe au contact de l'électrolyte.) On comprime le mercure supérieur au moyen d'un piston percé d'un trou, muni d'une soupape, et portant inférieurement une pointe d'ivoire qui creuse la surface du mercure en B. Avec une petite sphère d'épreuve on peut prendre de l'électricité positive au ménisque A, qui est bombé, et la transporter dans la cavité B, où ~~elle~~ la sphère se décharge. Le potentiel du mercure inférieur ne varie pas sensiblement, à cause de sa grande surface (par laquelle,

d'ailleurs, les ions peuvent rentrer en petite quantité et rétablir ~~le~~ le potentiel primitif), tandis que le mercure supérieur prend un potentiel $\pi > \pi_0$. Le travail (pos.) nécessaire pour transporter de l'un à l'autre la quantité dq d'électricité est donc. $(\pi - \pi_0)\, dq$.

On desserre ensuite la vis du piston, et on le déplace de manière à faire varier la surface capillaire S_0 de dS. Pour cela, il faut effectuer le travail $A\, dS$, A étant la constante capillaire, qui dépend de la densité de la double couche, e, et de la différence de potentiel π.

L'ordre des 2 opérations précédentes peut être interverti à volonté, et elles peuvent être effectuées en même temps. Dans tous les cas, le travail nécessaire pour augmenter la charge du mercure supérieur de dq et sa surface de dS sera: $(\pi - \pi_0)\, dq + A\, dS$.

Répétons cette double opération un grand nombre de fois, jusqu'à ce que le potentiel du mercure supérieur devienne π et sa surface S; le travail effectué sera:

$$\mathfrak{C} = \int (\pi - \pi_0)\, dq + \int A\, dS$$

C'est là une transformation isothermique et réversible; on pourrait d'ailleurs procéder de plusieurs manières pour arriver au même état final. En vertu du principe de Carnot, le travail ne dépend que de l'état final,

caractérisé par les valeurs π et S ; il est fonction de π, S.
Or: $q = Se$ $\qquad dq = e\,dS + S\,de$

$$\mathcal{C} = \int [(\pi - \pi_0)e + A]\,dS + \int (\pi - \pi_0) S\,de$$

Exprimons le principe de Carnot en formant $\frac{\partial^2 \mathcal{C}}{\partial S \partial e}$:

$$\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial S} = (\pi - \pi_0)e + A \qquad \frac{\partial \mathcal{C}}{\partial e} = (\pi - \pi_0) S.$$

Il faut remarquer que π et A ne dépendent pas de S, mais seulement de la densité superficielle e :

$$\pi - \pi_0 + e\frac{d\pi}{de} + \frac{dA}{de} = \pi - \pi_0$$

d'où : $\quad e\,d\pi + dA = 0 \qquad \frac{dA}{d\pi} = -e.$

Tout ce qui précède suppose que le phénomène est réversible, et par suite que l'électricité ne passe pas par la surface capillaire S. Or, si aucun courant ne passe, $i = 0$, et alors on a simplement : $\quad P = \psi_0 - \psi$

Si l'on peut annuler ψ, on aura : $\quad P = \psi_0$,
et l'on connaîtra ainsi ψ_0. Or on a :

$$\psi = \pi - \varphi = 4\pi e \delta$$

Pour que ψ s'annule, il suffit que $\underline{e}$ soit nul, c.à.d. que la double couche soit anéantie : $e = 0$, $\frac{dA}{d\pi} = 0$.
Or comme il n'y a pas de courant, l'électrolyte a partout le même potentiel φ_0 : $\quad \varphi = \varphi_0$, $\quad$ donc

$$P = \pi_0 - \pi.$$

Par suite : $\quad e = -\frac{dA}{d\pi} = +\frac{dA}{dP}.$
Ainsi $\underline{e}$ s'annule quand A est maximum ou minimum

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

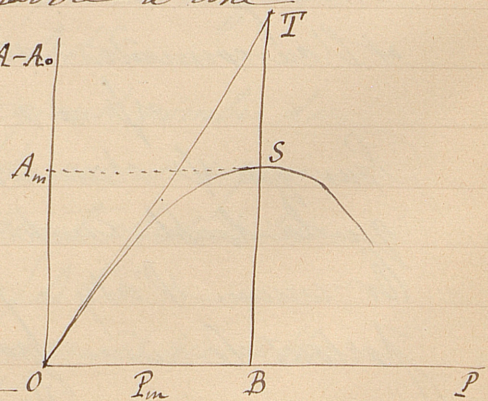
en fonction de P. La tension superficielle du mercure est maxima quand elle soutient dans le tube une hauteur maxima de mercure, c.à.d. quand la pression est maxima. C'est à ce moment qu'on a: $e = 0$,

et: $\psi_0 = P$.

On peut ainsi mesurer la force électromotrice normale.

On peut aussi calculer l'épaisseur δ de la couche double, ce qui est important, car tous nos raisonnements reposent sur l'hypothèse qu'elle est extrêmement petite.

Construisons la courbe de A en fonction de P: $A - A_0$ est proportionnel à la hauteur h de mercure qu'il faut ajouter pour ramener le niveau au zéro, c.à.d. au supplément de pression. Dans le cas étudié par M. Lippmann, cette courbe est une parabole à axe vertical (mais dans ce cas seulement.)(1)



Menons la tangente à l'origine OT:

$$e_0 = \frac{dA_0}{dP} = \frac{BT}{OB}$$

Or: $OB = P_m$

force électromotrice correspondant au maximum A_m de la constante cap.

(1) On croit que l'électrolyse se produit nécessairement quand on dépasse le maximum de A; c'est une erreur: Paschen a trouvé que le début de l'électrolyse dépend de la concentration.

D'autre part, en vertu d'une propriété de la parabole :

$$BT = 2BS = 2(A_m - A_0)$$

Donc : $e_0 = 2\frac{A_m - A_0}{P_m}$

P_m est mesuré en volts ($0^v,97$) ; pour l'évaluer en unités El. St. il faut le diviser par 300 ; ~~on trouve aussi~~ A_0 et A_m évalués en $\left(\frac{erg}{cm.q}\right)$ valent respectivement 295 et 327 ;
on trouve ainsi : $e_0 = 300 \times 66 = 19800$ [CGS El. St.]

Telle ~~est la~~ charge de la couche double par unité de surface ; on voit qu'elle correspond à une faible quantité d'ions.

Calculons δ_0, épaisseur de la couche double, au moyen de e_0 :

$$\psi_0 = 4\pi e_0 \delta_0$$

et comme $\psi_0 = P_m$ évalué en volts :

$$P_m = 300 \times 4\pi e_0 \delta_0$$

d'où : $\delta_0 = \frac{P_m}{300 \times 4\pi e_0} = 1,3 \times 10^{-8}$

On voit quelle attraction énorme les deux couches, si rapprochées, doivent exercer l'une sur l'autre. Il faut donc admettre une répulsion également énorme de la matière pour expliquer la formation de la couche double.

Dans la théorie cinétique des gaz, on admet que les molécules gazeuses sont des points mathématiques, qui exercent entre eux une répulsion énorme à de très petites distances. On trouve que la distance minima à laquelle 2 molécules (animées d'une vitesse de plusieurs kilomètres)

peuvent parvenir dans leur choc est $1,6 \times 10^{-8}$.
Il y a une concordance curieuse entre ce nombre et le précédent.

25e leçon

La méthode employée pour mesurer la différence normale de potentiel repose sur une hypothèse extrême qui ne peut être réalisée, à savoir que les ions ne passent pas du tout entre le mercure et l'électrolyte ; car pour que cette différence de potentiel existe il faut au contraire qu'ils puissent passer. Tout dépend donc de la vitesse de passage des ions, c à d. du nombre d'ions grammes qui entrent ou sortent par seconde ; plus exactement, soit dq le nombre pour l'intervalle dt, c'est : $\frac{dq}{dt}$.

Quand la différence de potentiel a sa valeur normale on a :

$$\frac{dq}{dt} = 0$$

Mais si elle prend une valeur différente, $\frac{dq}{dt} \gtrless 0$.
Il entre des cations si la charge par unité de surface diminue, il en sort dans le cas contraire.

A l'état normal, le mercure en contact avec un acide a une charge positive, et l'acide une charge négative.
Nous avons trouvé :

$$\frac{dA}{dP} = \varepsilon$$

~~On~~ ε étant la charge du mercure par unité de surface.
Or $\frac{dA}{dP} > 0$ quand on part de $P = 0$; donc $\varepsilon > 0$.

Quand on polarise le mercure comme cathode, sa charge diminue, devient nulle, puis négative, et la charge de l'électrolyte devient positive. Si l'on isole ensuite l'électromètre capillaire, le mercure se dépolarise, c.à.d. que la couche double se reforme, la constante capillaire reprend sa valeur normale et le niveau revient au zéro. Mais pour cela, il faut que les ions rentrent dans le mercure; la lenteur du phénomène tient à leur faible vitesse de rentrée. Si au contraire les deux mercures communiquent avec une pile, le niveau se fixe instantanément à sa position définitive, parce qu'il y a alors afflux d'électricité du dehors sans qu'~~les cations~~ on ait à attendre la rentrée des cations.

Dans le cas où la vitesse de rentrée des ions serait assez grande, le mercure polarisé, puis isolé, reviendrait assez vite à son niveau normal. Par compensation, quand on le ferait communiquer avec une pile, il mettrait un certain temps pour atteindre son niveau définitif, à cause de la fuite de électricité qui se produirait par les ions; le régime permanent s'établirait lentement, et non plus instantanément comme dans le 1er cas. Ainsi la mobilité du niveau, en circuit ouvert et en circuit fermé, varie en raison inverse, et dépend de la vitesse des ions.

Force électromotrice au contact du mercure et des électrolytes.

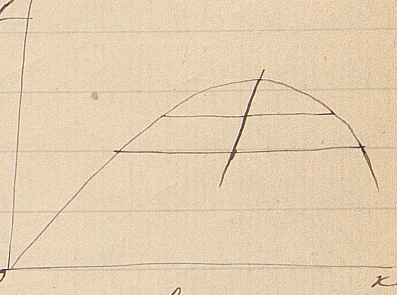
En vertu de la théorie des ions, il n'y a pas de force électromotrice de contact entre un métal et un acide, mais seulement entre un métal et un sel de ce métal, contenant des ions de ce métal. Par exemple, les différences de potentiel qu'on observe dans l'électromètre capillaire tiennent à la présence de sulfate mercureux c.à.d. d'ions-mercure dissous dans l'acide sulfurique. (De même, pour un amalgame, la différence de potentiel existe seulement entre le métal amalgamé et un sel de ce métal.) C'est ce qui explique qu'avec de l'acide sulfurique très dilué on trouve des valeurs différentes pour la force électromotrice : c'est que, suivant les circonstances, il se forme des quantités très inégales de sulfate mercureux. Or on sait que la force électromotrice dépend de la concentration (formule p. 174.)

C'est pourquoi Rothmund, pour obtenir les résultats que nous allons rapporter (1894) a eu soin de dissoudre d'avance dans l'électrolyte un sel de même métal que l'électrode liquide, afin d'avoir une concentration bien déterminée.

La force électromotrice normale est égale (dans l'hypothèse où les ions ne passent pas) à la polarisation qui correspond au maximum de la constante capillaire. Mais, comme ~~on sait~~ toujours) la polarisation peut varier notablement sans que
(au voisinage d'un maximum

la constante capillaire varie sensiblement : c'est là un défaut de la méthode qui vicie toutes les expériences de Bichat et Blondlot sur l'électromètre capillaire.

Rothmund procède autrement : il construit la courbe qui a R pour abscisse et $(A - A_0)$ pour ordonnée, et il cherche le point où la tangente est parallèle à l'axe des x. Au voisinage du maximum, la courbe peut se représenter par l'équation :



$$y = a(x - x_1)^2$$

qui est celle d'une parabole. Pour déterminer le sommet avec précision, on construit plusieurs cordes parallèles à Ox, et on joint leurs milieux : l'intersection du diamètre avec la courbe est le maximum cherché. Il se trouve que le diamètre est généralement oblique, ce qui prouve que la courbe n'est pas une véritable parabole (comme l'ont déjà montré Paschen en 1890, Gouy en 1892)

Dans le tableau suivant, π_6 étant le potentiel du métal (mercure ou amalgame), ϱ_0 le potentiel de l'électrolyte, $\pi_6 - \varrho_0$ sera la différence de potentiel normale, évaluée en volts, qu'on inscrira dans la dernière colonne

Hg	Solution normale de H^2SO^4 saturée de Hg^2SO^4	0,926.
Hg	——— HCl ——— Hg^2Cl^2	0,560.
Am. Pb	——— H^2SO^4 ——— $PbSO^4$	0,008.
Am. Bi	——— H^2SO^4 ——— $Bi^2(SO^4)^3$	0,478.
Am. Sn	——— $HCl + \frac{1}{100}$ $SnCl^2$	0,080.
Am. Cu	——— $H^2SO^4 + \frac{1}{100}$ $CuSO^4$	0,445.
Am. Zn	——— $H^2SO^4 + \frac{1}{100}$ $ZnSO^4$	−0,587.
Am. Cd	——— $H^2SO^4 + \frac{1}{100}$ $CdSO^4$	−0,079.
Am. Tl	——— HCl saturée de TlCl	+0,089.

Remarques. Dans le cas où le sel était assez soluble, on l'a dissous dans la proportion de $\frac{1}{100^e}$ normal.
Les deux premiers résultats concordent avec la formule connue : $\pi - \varphi = 0,0002\,T \log \frac{x}{C}$
x étant la solubilité du sel dans l'acide, s sa solubilité dans l'eau pure, et c la concentration de l'acide, on a : $x = \frac{s^2}{c}$.
x est donc aussi petit par rapport à s que s l'est par rapport à c. Or, comme $\pi - \varphi > 0$, on doit avoir : $x > C$,
et x doit être plus petit pour Hg^2Cl^2 que pour Hg^2SO^4.
Or on sait qu'en effet le calomel est moins soluble que le sulfate de mercure.
Pour obtenir les valeurs négatives de $(\pi - \varphi)$, on a dû prendre le mercure capillaire pour anode.

Quand on essaie de polariser l'amalgame de thallium, on constate que le niveau est lent à se fixer. Cela prouve que la vitesse de rentrée des ions est notable; on ne doit donc pas avoir grande confiance dans le nombre obtenu, puisque la théorie n'est plus applicable à ce cas.

Force électromotrice de contact des métaux

La théorie des ions va nous amener à répondre négativement à la question de la différence de potentiel de 2 métaux en contact, qu'admettaient encore Helmholtz et lord Kelvin.

A priori il est invraisemblable que dans une pile la principale force électromotrice réside dans le contact de 2 métaux qui ne réagissent pas l'un sur l'autre et ne changent pas d'état.

Un argument plus probant est fourni par le phénomène Peltier; les ionistes ne l'ont pas invoqué, parce qu'ils ont mal interprété le principe de l'équivalence, dit principe de la conservation de l'énergie.

Quand le courant i passe dans 2 fils soudés bout à bout (de résistances r et r') dans un certain sens, pendant le temps t, la quantité de chaleur produite est q_1; s'il passe dans le sens contraire pendant le même temps la quantité de chaleur est q_2; et $q_1 < q_2$.

Donc q_1 et q_2 ne sont pas égales à la chaleur de Joule qui serait : $\frac{1}{E}(r+r')i^2t$. On peut donc écrire :

$$q_1 = \frac{1}{E}(r+r')i^2t + \Pi it$$

$$q_2 = \frac{1}{E}(r+r')i^2t - \Pi it$$

d'où : $$q_1 - q_2 = 2\Pi it$$

On constate en effet que l'effet Peltier est proportionnel à l'intensité et au temps.

La somme de q_1 et q_2 est le double de la chaleur de Joule :

$$q_1 + q_2 = \frac{2}{E}(r+r')i^2t$$

Soit $Q = it$ la quantité d'~~ele~~ électricité qui passe dans les 2 fils. Soient V_1, V_1' les potentiels des 2 extrémités du 1er, V_2' et V_2 les potentiels des 2 extrémités du 2e :

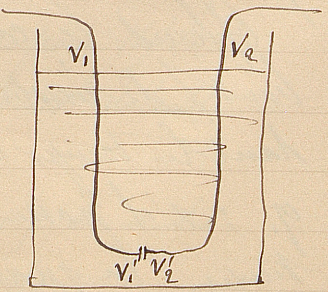
$$V_1' - V_1 = ri$$

$$V_2 - V_2' = r'i$$

D'où : $$q_1 + q_2 = \frac{2}{E}\left[(V_1' - V_1) + (V_2 - V_2')\right] Q$$

La somme des 2 quantités de chaleur est égale au double de l'énergie électrique dépensée dans les fils.

Comme le courant n'a d'autre effet que de maintenir l'ensemble des 2 fils à une température supérieure à celle du calorimètre où ils plongent, on peut supposer que l'effet Peltier est proportionnel à la différence de potentiel des ~~extrémités~~ métaux en contact et écrire :



$$Iit = \frac{1}{E}(V_1' - V_2')\, it$$

C'est une hypothèse vraisemblable, mais qui a besoin de vérification. Si on l'admet, on peut en déduire la différence de potentiel au contact des 2 métaux. En effet :

$$q_1 - q_2 = \frac{2}{E}(V_1' - V_2')\, it$$

$$q_1 + q_2 = \frac{2}{E}(r + r')\, i^2 t$$

d'où l'on tire :

$$V_1' - V_2' = (r + r')\, i\, \frac{q_1 - q_2}{q_1 + q_2}$$

Le second membre étant entièrement connu, on peut en déduire $(V_1' - V_2')$. On trouve ainsi que la force électromotrice de contact de 2 métaux est de quelques millièmes de volt ($\frac{1}{300}$ au plus.) On est loin, comme on voit, des forces électromotrices des piles usuelles, qu'on attribuait au contact de métaux différents. Mais cette conclusion repose sur une hypothèse non vérifiée.

Un autre argument peut être tiré des expériences de Rothmund. Considérons une pile constituée comme suit :

	fil Pt	Hg	Hg^2SO^4	$ZnSO^4$	Zn amalgamé	fil de Pt
Potentiels	π_1'	π_1	φ_1	φ_2	π_2	π_2'

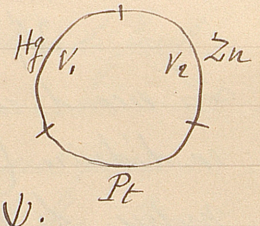
Les 2 sels sont dissous dans les acides indiqués au tableau de la page 208, et dans les mêmes proportions. On relie les 2 fils de platine à l'électromètre à quadrants : il indique la différence de potentiel $\pi_1' - \pi_2'$. Posons :

$$\pi_1' = \pi_1 + x_1 \qquad \pi_2' = \pi_2 + x_2$$

On a identiquement :

$$\pi_1' - \pi_2' = (\pi_1 - \varphi_1) + (\varphi_1 - \varphi_2) + (\varphi_2 - \pi_2) + (x_1 - x_2)$$

Or $x_1 - x_2$ est égal à la force électromotrice de contact du mercure et du zinc. En effet, formons un circuit métallique de Pt, Hg et Zn ; il n'y a pas de courant, donc pas de différence de potentiel entre les 2 extrémités du platine : soit V_1 le potentiel du mercure, V_2 celui du zinc : on doit avoir :



$$V_1 + x_1 = V_2 + x_2$$

d'où : $x_1 - x_2 = V_2 - V_1 = Hg | Zn = \psi$.

On peut d'autre part négliger $(\varphi_1 - \varphi_2)$, différence de potentiel des 2 électrolytes : comme ils sont très dilués on a en réalité dans les 2 compartiments de l'acide sulfurique avec impuretés, c.à.d. sensiblement le même liquide. Si, en vertu de l'hypothèse qu'il s'agit de vérifier, on considère ψ comme négligeable, il restera :

$$\pi_1' - \pi_2' = (\pi_1 - \varphi_1) + (\varphi_2 - \pi_2)$$

Connaissant par les expériences de Rothmund les 2 termes du second membre on peut calculer $\pi_1 - \pi_2$ et comparer la valeur hypothétique à la valeur observée. On obtient ainsi le tableau suivant :

Composition de la pile				Force électromotrice observée	Force électromotrice calculée
Hg	Hg^2SO^4	Hg^2Cl^2	Hg	0,369	0,366
"	"	$PbSO^4$	Pb	0,923	0,918
"	"	$Bi^2(SO^4)^3$	Bi	0,437	0,448
"	Hg^2Cl^2	$SnCl^2$	Sn	0,534	0,480
"	Hg^2SO^4	$CuSO^4$	Cu	0,458	0,481
"	"	$CdSO^4$	Cd	1,090	1,005
"	"	$ZnSO^4$	Zn	1,472	1,513
"	Hg^2Cl^2	$TlCl$	Tl	0,652	0,471

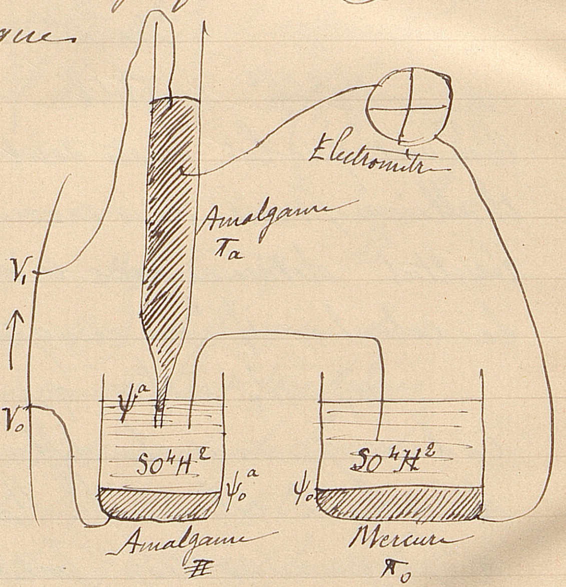
On voit que les écarts sont insignifiants, sauf pour le thallium, mais nous savons qu'on doit se défier du résultat obtenu pour ce métal. On pourrait être tenté de calculer ψ au moyen de l'identité :

$$\pi'_1 - \pi'_2 = (\pi_1 - \varphi_1) + (\varphi_2 - \pi_2) + \psi$$

c.à.d. en prenant la différence des nombres inscrits dans les 2 colonnes. Mais les valeurs qu'on obtiendrait ainsi seraient trop fortes, attendu que les résultats sur lesquels on s'appuie supposent des conditions théoriques qui ne sont jamais réalisées, et de plus, les valeurs de ψ ~~terme~~ ainsi obtenues seraient de l'ordre des erreurs d'expérience. Les conséquences qu'on pourrait tirer du tableau précédent touchant la force électromotrice de contact des métaux seraient donc illusoires.

26e leçon.

En 1892, Gouy était déjà arrivé à la même conclusion touchant la force électromotrice de contact entre le mercure et divers amalgames. Il construisait un électromètre capillaire avec un amalgame (plus faible que ceux de Rothmund, qui étaient presque saturés) baignant dans l'acide sulfurique.



Au moyen d'un compensateur, on produit entre les 2 électrodes d'amalgame telle différence de potentiel qu'on veut :

$$V_0 - V = P$$

On polarise l'électrode capillaire comme cathode. On note à l'électromètre la différence de potentiel δ entre l'amalgame supérieur et le mercure ; δ diffère de P. Enfin on construit la courbe ayant δ pour abscisse et pour ordonnée $(A - A_0')$, A étant la constante capillaire correspondant à la valeur de δ, et A_0' sa valeur pour $\delta = 0$ (différente de A_0, valeur pour $P = 0$.) Ce n'est pas la même courbe que celle qui a pour abscisse la polarisation P. Gouy a trouvé que cette courbe est la même

pour tous les amalgames. Il n'a pu obtenir le maximum de A que pour les amalgames d'Au, Ag, Pb, Bi et Sn ; avec les amalgames de Zn et de Cd, bien que le titre en fût de $\frac{1}{1000}$ au plus, ~~l~~ l'électrolyse se déclarait avant qu'on ait atteint le maximum. Or la théorie suppose qu'il n'y a pas électrolyse, et même qu'on est encore loin du point où l'électrolyse apparaît. En effet, dès que les gaz se dégagent sur les électrodes, celles-ci changent de nature et équivalent à des électrodes gazeuses (de hydrogène par ex.)

De la coïncidence des courbes de Gouy (due peut-être au faible titre des amalgames) on peut conclure que la différence de potentiel entre le mercure pur et un amalgame quelconque est nulle.

Soit φ_0 la différence de potentiel normale entre le mercure et l'acide sulfurique ; soit φ_0^a la différence de potentiel (normale) entre l'acide sulfurique et l'amalgame inférieur, φ^a avec l'amalgame supérieur (polarisé) ; on a

$$P = \varphi_0^a - \varphi^a$$

Soit q_0 le potentiel de ~~l'acide~~ l'acide sulfurique des 2 cuvettes (qui communiquent par un siphon capillaire) ; soit π_0 le potentiel du mercure pur, π_a celui de l'amalgame supérieur ; soient x et y les différences de potentiel entre

les fils de communication ~~et~~ d'une part l'amalgame supérieur et le mercure pur, d'autre part. L'indication de l'électromètre est: $\delta = \pi_0 + x - (\pi_a + y)$

Or on sait que $(x - y)$ est égal à la différence de potentiels de contact Ψ entre le mercure et l'amalgame (p. 212.)

Donc: $$\delta = \pi_0 - \pi_a + \Psi$$

ou: $$\delta = (\pi_0 - \varphi_0) - (\pi_a - \varphi_0) + \Psi$$

ou: $$\delta = \psi_0 - \psi^a + \Psi$$

On voit que $A'_0 \gtrless A_0$, c.à.d. que δ n'est pas nul en même temps que P: en effet, quand P est nul, on a:

$$\psi^a = \psi_0^a$$

tandis que quand δ est nul, on a:

$$\psi^a = \psi_0 + \Psi$$

Soit δ_m la valeur de δ qui correspond au maximum de $(A - A'_0)$. On sait (en vertu de la théorie d'Helmholtz et de Lippmann) que lorsque $\delta = \delta_m$, il n'y a pas de différence de potentiel ~~entre~~ dans le tube capillaire: $\psi^a = 0$.

On a donc: $$\delta_m = \psi_0 + \Psi$$

De ce que δ_m est le même pour tous les amalgames, on conclut: $$\Psi = 0.$$

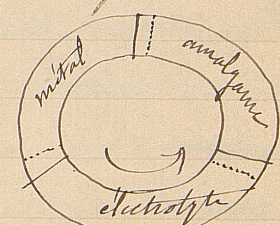
Il est naturel qu'il n'y ait pas de différence de potentiel de contact entre le mercure pur et un amalgame de faible titre, car une telle différence est en raison de l'hétérogénéité.

Or Matthiessen a montré que la conductibilité d'un amalgame est très voisine de celle du mercure.

Ce qu'il serait plus intéressant de connaître, c'est la différence de potentiel entre le mercure et chaque métal solide, car on pourrait en conclure la différence de potentiel entre tous les métaux solides.

Nous allons d'abord établir une proposition qui est une conséquence du principe de Carnot.

Considérons un circuit formé d'un sel, et de 2 électrodes du même métal, l'une est un amalgame saturé liquide, l'autre est du métal amalgamé solide. Un tel circuit ne peut être parcouru par un courant. En effet, s'il y avait un courant, en supposant que le métal solide soit l'anode, il se dissoudrait dans l'électrolyte; une égale quantité de métal se déposerait à la cathode liquide; mais comme l'amalgame est saturé, il déposerait une égale quantité de métal de l'autre côté.



En résumé, rien ne serait changé dans l'état des 3 corps en présence, et on aurait obtenu un courant capable d'un certain travail, ce qui est impossible. Il faut en conclure que les forces électromotrices se font équilibre dans ce circuit.

Soit π le potentiel du métal, π' celui de l'amalgame, φ

celui de l'électrolyte (le même d'un bout à l'autre, puisqu'aucun courant ne passe) on a :

$$\pi - \varphi = \psi \qquad \pi' - \varphi = \psi'$$

et :

$$\pi - \pi' = \Psi$$

Ψ étant la force électromotrice de contact entre le métal et l'amalgame. Il en résulte que :

$$\Psi = \psi - \psi'$$

Or tout le monde (les voltistes comme leurs adversaires) admet qu'il y a la même différence de potentiel entre un sel et un métal qu'entre ce sel et un amalgame saturé du même métal. S'il en était ainsi, $\psi = \psi'$; on devrait en conclure : $\Psi = 0$.

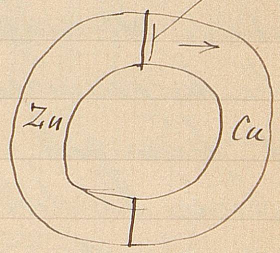
Ce résultat enferme dans une contradiction ceux qui, tout en croyant que ψ et ψ' sont négligeables soutiennent qu'il y a une différence de potentiel notable entre un métal et son amalgame.

Nous croyons plutôt Ψ nul, parce que l'effet Peltier entre un métal et son amalgame est insensible. Il ~~faudrait~~ y a là une hypothèse qu'aucune expérience ne saurait vérifier. Il faudrait recommencer les expériences d'électrocapillarité à 100° (température où le titre des amalgames saturés est bien plus grand) et vérifier que les forces électromotrices de contact ne varient pas.

Mais on tomberait alors dans le cas où un métal se trouve en contact avec un de ses sels, cas qui fait justement exception à la théorie électrocapillaire.

On a fait des expériences pour déterminer directement la force électromotrice de contact entre 2 métaux, et on a trouvé des valeurs de l'ordre du volt. Helmholtz et lord Kelvin ont cru que ces expériences donnaient les véritables forces électromotrices de contact.

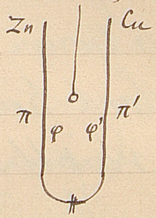
Voici une expérience par laquelle sir W. Thomson croyait trouver la différence de potentiel entre 2 métaux. Il soude 2 demi anneaux plats, l'un de zinc, l'autre de cuivre ; au-dessus d'une des soudures il suspend une aiguille. Si l'on vient à charger celle-ci d'électricité positive, on la voit dévier vers le cuivre. On en conclut que le cuivre est électrisé négativt.



L'Anglais J. Brown a critiqué cette expérience (il a critiqué aussi la théorie de la pile d'Helmholtz et de Thomson). Si l'aiguille indiquait la vraie force électromotrice de contact des 2 métaux, le phénomène devrait être indépendant de l'atmosphère ambiante. Or si l'on remplace le zinc par le fer, et l'air par de l'acide sulfhydrique ou de l'ammoniaque, on voit l'aiguille dévier vers le fer. Même

en laissant l'anneau zinc-cuivre dans l'air, mais en desséchant celui-ci, on voit la déviation diminuer.

Pour mieux voir quelle quantité on mesure réellement dans cette expérience, nous allons considérer une expérience théorique équivalente. Soient 2 plaques, zinc et cuivre, parallèles et très rapprochées, soudées par le bas : une balle est suspendue au milieu. Soient π, π' les potentiels des 2 plaques, (δ leur distance), φ, φ' les potentiels de l'air au contact des 2 métaux.

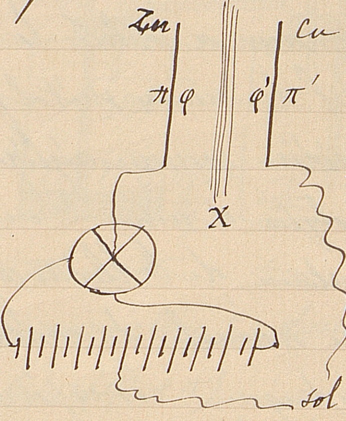


La force F qui agit sur la balle ~~électrisée~~ chargée de l'unité d'électricité positive est uniforme entre les 2 plaques. Si l'on déplace la balle du voisinage ~~de la pla~~ du zinc au voisinage du cuivre, le travail est, d'une part, égal à $\varphi - \varphi'$, et d'autre part, à $F\delta$. Ainsi la déviation de la balle produite par F mesure $\varphi - \varphi'$, et non $\pi - \pi'$.

Perrin a essayé de déterminer la force électromotrice de contact de 2 métaux au moyen des rayons Röntgen. Il décharge un condensateur en faisant passer entre les 2 plateaux un faisceau de rayons X qui ne les rencontre pas, mais qui coupe les lignes de force qui les joignent. Seulement on ne mesure ainsi que la force électromotrice apparente.

En effet, d'après Brown, il y a au contact du métal ~~et~~ de l'air une couche mauvaise conductrice, dans laquelle se forme

une double couche d'électricité, négative dans le zinc, positive dans la couche voisine. Quand le métal doit posséder en outre de l'électricité libre, sa charge se porte à l'extérieur, càd se masse dans l'air (comme les charges d'un condensateur résident dans le diélectrique.) Les rayons X décomposant le gaz (ou la vapeur d'eau) en ions (J. J. Thomson), les cations ~~remontent~~ descendent les lignes de force et vont neutraliser l'électricité libre. Mais la couche double n'est pas détruite, et par conséquent la différence de potentiel entre le métal et l'air subsiste. Soit la plaque de zinc communiquant avec l'aiguille de l'électromètre, la plaque de cuivre avec le sol. Quand les rayons X passent entre elles, la différence de potentiel $(\varphi - \varphi')$ de l'air s'annule;



mais la différence de potentiel entre le zinc et l'air n'a pas varié, et l'on a: $\pi_1 - \varphi' = \pi - \varphi$

L'électromètre indique: $\pi_1 - \pi = \varphi' - \varphi$

Ainsi ce qu'on mesure, ce n'est pas la différence de potentiel $(\pi - \pi')$ des 2 plaques de métal, mais la différence de potentiel des couches d'air contiguës $(\varphi - \varphi')$.

(Remarque: Cela est en contradiction apparente avec l'Électrostatique, qui veut que le potentiel varie d'une manière continue; la contradiction disparaît quand on admet au contact du métal une couche d'air <u>conductrice</u>.)

27e leçon

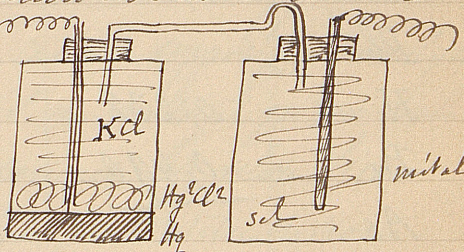
Selon une hypothèse probable, la différence de potentiel de 2 métaux solides doit être équivalente à la chaleur Peltier produite par un courant de 1 ampère pendant 1 seconde: $\pi - \pi' = JL$.
Ce qui confirme cette hypothèse, c'est qu'en appliquant les principes de la théorie des ions on démontre que la force électromotrice de contact de 2 électrolytes est équivalente à l'effet Peltier. Par analogie, il doit en être de même pour 2 métaux en contact.

Neumann a évalué la différence de potentiel entre un métal et un sel du même métal par une autre méthode que Rothmund. Il considère comme négligeable la différence de potentiel entre 2 électrolytes et entre 2 métaux, et il invoque le résultat le plus certain de l'Electrocapillarité, à savoir la force électromotrice normale de contact entre le mercure pur et l'acide chlorhydrique. Les expériences concordantes de Paschen, d'Ostwald et de Rothmund donnent pour Hg | HCl normal:

$$\pi_0 - \varphi_0 = 0^v,56.$$

Il y a avantage à avoir un sel au lieu d'un acide; on remplace HCl par KCl: la force électromotrice doit être la même. En effet, elle tient uniquement à la solubilité du calomel dans KCl et dans HCl, laquelle ne dépend que de la concentration des ions Cl; or celle-ci est la même dans les deux cas.

On peut d'ailleurs vérifier ce fait par une expérience : on compose une pile comme suit : $Hg \,|\, \underset{normal}{HCl} \,|\, \underset{normal}{KCl} \,|\, Hg$
La force électromotrice de cette pile doit être égale à $HCl \,|\, KCl$, que l'on connaît par les calculs de Nernst.
Pour mesurer la force électromotrice d'un métal en contact avec un de ses sels à la concentration normale (1 équivalent gramme par litre), Neumann emploie l'électrode normale d'Ostwald, composée de mercure recouvert d'une pâte de calomel baignant dans une dissolution normale de KCl.



Soit π_0 le potentiel du fil de platine, π_0 celui du mercure, φ_0 celui de KCl, φ celui du sel et π celui du métal ; la force électromotrice que mesure l'électromètre est : $E = \pi'_0 - \pi$.
Or $\pi'_0 = \pi_0$ par hypothèse (approximation) : donc

$$E = (\pi_0 - \varphi_0) + (\varphi_0 - \varphi) + (\varphi - \pi)$$

$(\varphi_0 - \varphi)$ est négligeable (bien moindre pour KCl sel que pour HCl acide) ; $(\pi_0 - \varphi_0)$ est connu : $0^v,56$. Il vient :

$$\pi - \varphi = -E + 0,56 .$$

C'est ainsi que Neumann a obtenu le tableau suivant ; tous les sels sont dissous à la concentration équivalente normale. La valeur de $(\pi - \varphi)$ est négative pour les métaux qui décomposent l'eau, positive pour les autres :

Métal	Sulfates	Chlorures	Nitrates	Acétates
Mg	−1,239	−1,231	−1,060	−1,240
Al	−1,040	−1,015	−0,775	
Mn	−0,815	−0,824	−0,560	
Zi	−0,524	−0,503	−0,473	−0,522
Cd	−0,162	−0,174	−0,122	
Tl	−0,114	−0,151	−0,112	
Fe	−0,093	−0,087		
Co	0,019	0,015	0,078	0,004
Ni	0,022	0,020	0,060	
Pb		0,095	0,115	0,079
H	0,238	0,249		0,150
Bi	0,490	0,315	0,500	
As		0,550		
Sb		0,376		
Sn		0,085		
Cu	0,515		0,615	0,586
Hg	0,980		1,028	
Ag	0,974		1,055	0,991
Pd		1,066		
Pt		1,140		
Au		1,356		

Nous pouvons déterminer au moyen de ces nombres la concentration critique C de chaque métal (p. 168) Nous

avons toujours supposé que C_i ne dépend que du cation métal; s'il en était ainsi, l'on devrait trouver le même nombre dans chaque ligne horizontale du tableau, car on a $(c=1)$.

$$\pi - \varphi = 0,0002 \frac{T}{V_1} \log \frac{1}{C_i}$$

Or cela n'est ~~vrai~~ vérifié qu'en gros. D'abord, quand les forces électromotrices sont très faibles, elles sont de l'ordre des termes négligés; il ne faut donc pas tenir grand compte des écarts qu'on trouve pour Co, Ni, Pb.

De plus, la formule n'est pas rigoureusement applicable à tous les cas indifféremment, car elle suppose que l'électrolyte est complètement dissocié, ~~sauf~~ qu'il ne contient qu'une seule espèce d'anions et une seule espèce de cations. Or, selon l'idée féconde de Arrhenius, l'électrolyte peut n'être dissocié qu'en partie; il faut substituer αc à c; surtout quand la dissolution est normale, ce qui est une forte concentration. On peut déterminer α, soit au moyen de la conductibilité équivalente λ.

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

soit au moyen du coefficient i de la formule de Van't Hoff, qui donne la pression osmotique d'un électrolyte (p. 155) par l'équation: $i = \alpha(j+j') + 1 - \alpha$ (p. 160.)

On connaît i, par ex. par l'abaissement du point de congélation de l'eau contenant l'électrolyte dissous.

~~Le calcul~~ La considération de α (degré de dissociation) fournit une belle

confirmation de la théorie avec les nombres obtenus pour H,(1) dont l'inégalité semble l'infirmer. En effet, les ~~[illegible]~~ différences de potentiel devraient être les mêmes pour tous les acides; or à côté de 0,238, 0,249, on trouve 0,150 pour l'acide acétique. Or les acides forts (sulfurique, chlorhydrique) sont presque totalement dissociés: car le coefficient i de Van't Hoff est pour eux égal à 2, donc $\alpha = 1$; d'autre part, le λ pour la concentration normale diffère très peu de λ_∞.

Au contraire, pour un acide faible comme l'ac. acétique, α est très faible à la concentration normale. En effet, l'acide est très peu conducteur, de sorte que λ est très petit par rapport à λ_∞. D'autre part, le coefficient *i* est voisin de 1, et par suite ($j = j'' = 1$) α est voisin de 0.

C'est ce qui explique la différence des nombres trouvés pour l'acide chlorhydrique et l'acide acétique. Calculons α au moyen de ces nombres par la formule connue (p. 225):

Pour HCl: $0,249 = 0,0575 \log \frac{1}{C}$

Pour $C^2H^4O^2$: $0,150 = 0,0575 \log \frac{\alpha}{C}$

$0,1 = 0,0575 \log \frac{1}{\alpha}$

On a sensiblement: $\log \frac{1}{\alpha} = 2$, d'où: $\alpha = \frac{1}{100}$.

Cette méthode pour déterminer α a sur les autres cet avantage qu'elle est d'autant plus sensible que α est plus petit.(2)

(1) Une électrode de H est une électrode de platine contenant de H occlus ou condensé sous la pression atmosphérique. (2) comme la méthode de Goodwin (p. 180.)

On peut calculer α par les autres méthodes: $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$
On mesure λ; on calcule λ_∞: $\lambda_\infty = u_H + v_{C^2H^3O^2}$
Pour déterminer v, on mesure le λ_∞ de l'acétate de soude, qui est complètement dissocié: $u_{Na} + v_{C^2H^3O^2}$
Connaissant u_{Na}, on en déduit v, et par suite λ_∞. On trouve ainsi: $\alpha = \frac{1}{100}$.
D'autre part, on peut déterminer le coefficient i: on trouve 1,01, d'où $\alpha = 0,01$. C'est là une concordance merveilleuse avec ~~les conséquences~~ la valeur déduite des nombres de Neumann.

Les inégalités des nombres trouvés pour les métaux s'expliquent de même par le degré de dissociation. Les nitrates notamment sont sujets à caution car un métal plongé dans son nitrate se couvre aussitôt d'une couche susceptible de se transformer soit en métal, soit en sel, qui altère la force électromotrice de contact. Enfin, pour les métaux bivalents, il est probable que le chlorure MCl^2 se décompose d'abord en $MCl + Cl$, puis, à une plus grande dilution, MCl se décompose en M et Cl. Cette hypothèse est même une conséquence de la théorie des ions et de l'assimilation des ions aux gaz. En effet, on peut et on doit même supposer que tous les groupements existent à quelque degré dans la dissolution. Or

Soit N le nombre de molécules-grammes par cmc. Supposons qu'une fraction x de ces molécules se décompose suivant la formule :

$$MCl^2 = \overset{+}{M}Cl + \overline{Cl}$$

et une fraction y des molécules MCl suivant la formule :

$$\overset{+}{M}Cl = \overset{++}{M} + \overline{Cl}$$

Le nombre des cations MCl est Nx, celui des cations M, Ny ; celui des anions Cl est $N(x+y)$ et celui des molécules neutres $N(1-x-y)$. Écrivons la loi des actions de masse :

$$\frac{N(1-x-y)}{Nx\,N(x+y)} = A \qquad \frac{Nx}{Ny\,N(x+y)} = B$$

ou :

$$\frac{1-x-y}{x} = AN(x+y) \qquad \frac{x}{y} = BN(x+y)$$

Si N est très petit, $(1-x-y)$ sera très petit par rapport à x, et x très petit par rapport à y : c.à.d. que ~~pour peu~~ plus la dilution est grande, plus les molécules MCl l'emportent sur les molécules neutres, et les cations M sur les molécules MCl. Cela signifie que l'eau décompose progressivement MCl^2 en MCl, puis MCl en M.

Pour résoudre complètement le problème des piles chimiques nous allons déduire du tableau de Neumann (1) les concentrations critiques des divers métaux, correspondant à leurs équivalents électriques, c.à.d. à leurs équivalents chimiques divisés par leur valence v_1. Nous avons éliminé certains métaux pour ne garder que les valeurs les plus probables :

(1) Par la formule : $\pi - \varphi = \frac{0,0575}{v_1} \log \frac{1}{C}$ $(t = 17°)$ v. p. 185.

$\frac{1}{2}$ Zn	9×10^{7}	$\frac{1}{2}$ Pb	10^{-4}
$\frac{1}{2}$ Cd	$2,5 \times 10^{3}$	H	9×10^{-5}
Tl	7×10	$\frac{1}{2}$ Cu	$4,4 \times 10^{-21}$
ion ferreux $\frac{1}{2}$ Fe	$1,1 \times 10^{3}$	Hg	10^{-17}
$\frac{1}{2}$ Co (?	$1,7 \times 10^{-1}$	Ag	2×10^{-18}
$\frac{1}{2}$ Ni (?	$1,2 \times 10^{-1}$	$\frac{1}{2}$ Pt	$1,4 \times 10^{-37}$

On voit que C est ou énorme ou très faible, ce qui fait qu'on ne peut annuler $(\pi - \varphi)$ en faisant $c = C$.

Nous pouvons maintenant calculer la force électromotrice d'une pile chimique composée comme suit :

$$\underset{\pi_1}{\text{Electrode } M_1} \mid \underset{\varphi_1}{M_1 A} \mid \underset{\varphi_2}{M_2 A} \mid \underset{\pi_2}{\text{Electrode } M_2}$$

La force électromotrice mesurée à l'électromètre est $(\pi_1 - \pi_2)$ (en négligeant la différence de potentiel des métaux). De plus, les 2 électrolytes étant à des concentrations égales ou voisines, on a sensiblement $\varphi_1 - \varphi_2 = 0$.

Il vient donc simplement $\pi_1 - \pi_2 = \pi_1 - \varphi_1 + \varphi_2 - \pi_2$.

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{0,0575}{v_1} \log \frac{c_1}{C_1} + \frac{0,0575}{v_2} \log \frac{C_2}{c_2}$$

$$= 0,0575 \left[\log \frac{C_2^{\frac{1}{v_2}}}{C_1^{\frac{1}{v_1}}} + \log \frac{c_1^{\frac{1}{v_1}}}{c_2^{\frac{1}{v_2}}} \right]$$

Comme en général c_1 et c_2 sont voisins, sinon égaux, le 2e logarithme est négligeable par rapport au 1er. Si les 2 métaux ont même valence v la formule devient :

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{0,0575}{v} \log \frac{C_2}{C_1}$$

Cette formule explique pourquoi les piles chimiques ne peuvent donner que des forces électromotrices de 1 à 2 volts. Comme la nature de l'anion (acide) est négligeable, il est inutile de chercher de nouveaux sels pour construire des piles plus fortes. Tout dépend de la nature du métal; or on ne peut pas sortir, pratiquement, du cercle des métaux usuels déjà étudiés. Pour obtenir une force électromotrice de 3 volts, il faudrait qu'on pût avoir (en supposant $v = 2$; $\frac{0,0575}{2}$ vaut 0,03):

$$\log \frac{C_2}{C_1} = 100 \qquad \text{c.à d.} \qquad \frac{C_2}{C_1} = 10^{100}$$

Or aucune combinaison des métaux connus ne présente un rapport aussi énorme entre les concentrations critiques.

En discutant la formule précédente, on verrait que, dans une pile Daniell, la force électromotrice croît quand la concentration du sulfate de cuivre augmente, et décroît quand la concentration du sulfate de zinc augmente.

Pour vérifier si C_1 est indépendante de la nature de l'anion, il faut se placer dans les conditions où les hypothèses faites sont valables, en particulier dans le cas de la dissociation complète de l'électrolyte.

Neumann a étudié 23 sels de thallium (monovalent) au 100e normal. Il a trouvé pour 14 sels: $\pi - \varphi = -0,1550$

pour 4 : $-0,1555$

pour 5 : $-0,1560$

La concordance est très satisfaisante.

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

1 Définitions. Préliminaires.
11. ~~Cours~~ ~~Mécanisme~~ Nature des électrolytes.
18. Conductibilité spécifique
20. Vitesse relative des ions.
24. Loi de Joule déduite du frottement des ions.
28. Nombres de transport.
35. Vitesse ~~propre~~ respective des ions.
38. Variation des ions près des électrodes

53. Conductibilités équivalente & moléculaire.
~~60~~ 59. Méthode de Kohlrausch pour mesurer la résistance d'un électrolyte.
68. Conductibilité équivalente pr dilution infinie
74. Conductibilité de l'eau pure
(77. formule des équilibres chimiques)

90. Vitesse absolue des ions de la couche moyenne
99. Diffusion (coeff de — en fonct de la vit. des ions.)
111. Diffusion d'un électrolyte ds un autre.
114. Mécanisme de l'électrolyse. Eq. diff. de la concentration.
121. Différence de potentiel [de 2 électrolytes au contact.] de même nature
129. Piles de fluides. Principe de la superposition.
134. Diff. de potentiel entre 2 él. de nature différente.
142. Démonstr. du principe de superposition.
145. Piles de concentration. Formule de la f. électromotrice.
(à source de cation, à source de anion)
158. Cas des électrolytes incomplètement dissociés.
165. Force électromotrice au contact des électrodes.
175. Solubilité des sels d'argent réputés insolubles.
183. Piles de Becquerel.
187. Force électrom. de contact des électrodes
206. Force électrom. de contact entre le mercure et les électrolytes.
209. Force électrom. de contact des métaux

ECOLE NORMALE SUPERIEURE

1033,3 x 981 = 1013667,3

1013667,3 x 22350 = <u>2265</u>5464155

22655464155 : 273 = 82987048 = R (p. 103.)

82987048 : 96540 = <u>859,6.</u>

860 x 1,102 x 0,864 x 291 = 238280 (p. 109.)

1013667,3 x 22400 = <u>2270</u> 6147520

22706147520 : 273 = 83172701 = R

83172701 : 96540 = <u>861,5.</u>

861,5 : 0,4343 = 1983

859,6 : 0,4343 = 1979

(p. 126.)